OTTO KELLER

# SYNTHESE

des

# 2', 4'-Diäthoxy-5'-Brom-1-Benzoylcumarons

Buchdruckerei und Verlag W. Wälchli
Bern 1909

# SYNTHESE

des

# 2', 4'-Diäthoxy-5'-Brom-1-Benzoylcumarons

---

## Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Bern

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt von

**OTTO KELLER**

von **Oberach** (Kanton Thurgau).

**BERN**
BUCHDRUCKEREI W. WÄLCHLI
1909

Von der hohen philosophischen Fakultät der Universität Bern auf Antrag von Herrn Prof. Dr. *St. v. Kostanecki* angenommen.

*Bern,* den 16. Juli 1909.

*Der Dekan:*
Prof. Dr. **E. Müller-Hess.**

Meiner lieben Mutter

in treuer Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium der Universität Bern ausgeführt.

---

Es sei mir hier gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professoren

Dr. St. v. KOSTANECKI, J. TAMBOR,

C. FRIEDHEIM, A. FORSTER, BALTZER,

und den Herren Dozenten

HUGI und EPHRAIM

aufrichtigen, herzlichen Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41540301_0087

# Einleitung.

Die mit Farben bezeichneten Qualitätsempfindungen sind durch den Brechnungsexponenten und die Wellenlänge bedingte Lichtarten. Ausserdem versteht man darunter auch die Beschaffenheit eines Körpers, infolge deren er von dem auf ihn fallenden Sonnen- oder Tageslicht nur Schwingungen von gewisser Wellenlänge durchlässt, die übrigen Strahlen aber in sich aufnimmt oder absorbiert. Hiernach hängt also die Farbe, welche die Körper im durchfallenden Lichte zeigen, von der auswählenden Absorbtion ab.

Ein Körper kann, Phosphoreszenz und Fluoreszenz abgerechnet, nur jenes Licht wiedergeben, das auf denselben fällt. Nur Körper mit Oberflächenfarben [1]) reflektieren schon von dem auffallenden weissen Lichte vorwiegend gewisse farbige Bestandteile.

Mit der Absorbtion hängen auch die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzerscheinungen zusammen.

Bei Fluoreszenz handelt es sich um eine Verwandlung des in den Körper eindringenden Lichtes in dem Sinne, dass dieses nicht einfach absorbiert und hierbei in eine andere Energieform übergeführt wird, sondern es erregt wieder Licht, aber Licht von anderer Farbe und Brechbarkeit. Es handelt sich im allgemeinen um eine Verwandlung von Strahlen höherer Brechbarkeit in solche von geringerer.

---

[1]) Manche Körper, wie z. B. Indigo, Anilinfarben, übermangansaures Kali u. a. m. zeigen die Eigenschaft, dass die Oberfläche anders gefärbt ist als das Innere. Indigo erscheint an glatt geriebener Oberfläche kupferrot, dagegen dunkelblau im Innern an einer frischen Bruchstelle.

Man bezeichnet diese Erscheinung als Oberflächenfarben und erklärt dieselben in der Weise, dass vom auffallenden Lichte in der äussersten Oberflächenschicht für die charakteristische Oberflächenfarbe Totalreflexion eintritt, daher der dabei zugleich auftretende Metallglanz.

Die Phosphoreszenz ist ohne Zweifel nichts anderes als eine nachwirkende Fluoreszenz.

Die Erkennung der Farbe erfordert eine stärkere Einwirkung als die des Lichtes überhaupt. Das farbige Objekt erscheint farblos bei zu schwacher Beleuchtung, bei zu kurzer Betrachtung oder bei zu kleinem Sehwinkel. Die einzelnen Farben zeigen in all diesen Hinsichten erhebliche Unterschiede; am schwersten wirkt in jeder der genannten Beziehungen Rot ein. Die Empfindung mangelnder Erregung wird als Schwarz bezeichnet.

Nach den Eigenschaften der Farbenempfindung unterscheidet man Farbenton, Farbensättigung und Helligkeit. Unter Farbenton versteht man das, was in der Empfindung diese bestimmte Farbe im Unterschiede von andern ihr verschiedenen ausmacht.

Unter Farbensättigung versteht man die Deutlichkeit und Stärke mit der der Farbenton ausgeprägt ist.

Helligkeit bedeutet ihre Lichtstärke oder Intensität. Farbensinn ist das Vermögen, die Farben richtig zu erkennen. Während die Netzhaut farblose Lichteindrücke in ihrer ganzen Ausdehnung empfindet (den blinden Fleck ausgenommen), ist das Farbenerkennungsvermögen auf eine, den gelben Fleck umschliessende Region beschränkt, und auch hier ist zum Erkennen der Farbe nicht nur eine gewisse Lichtstärke und Sättigung, sondern auch eine gewisse Grösse der farbigen Felder erforderlich.

Die Lehre von den Farbenempfindungen ist noch nicht abgeschlossen. Es sind verschiedene Theorien des Farbensehens aufgestellt worden, von denen die neueren erwähnt werden mögen.

Die Young-Helmholtz'sche Theorie nimmt drei Grundfarben an: Rot, Grün und Violett und demgemäss in der Netzhaut drei Arten von Fasern, rot-, grün- und violett empfindende, die sämtliche durch jede Lichtart erregt werden. Diese Theorie stützt sich auf die Tatsache, dass jede Farbenempfindung sich durch Mischung von drei Grundempfindungen reproduzieren lässt. Weiss entsteht darnach durch gleichzeitige und gleichstarke Erregung aller drei empfindenden Elemente.

Aubert und Mach lassen Violett, in welchem man deutlich Rot und Blau erkennen soll, als einfache Farbe nicht gelten, und nehmen vier Prinzipalfarben an: Rot, Gelb, Grün, Blau.

Diese Theorie wird hauptsächlich von Hering vertreten, der diese Grundfarben in drei Paare von Gegenfarben gruppiert und dementsprechend der Netzhaut ausser einer schwarz-weissen eine rot-grüne und blau-gelbe Nervensubstanz zuschreibt. Diese Theorie führt also die Farbenempfindung auf sechs Empfindungskomponenten zurück, von denen je zwei gegensätzlich gepaart werden.

Neuerdings haben Kries, König, Elbinghaus und andere Forscher die älteren Theorien zu modifizieren gesucht. Sie nehmen ebenfalls drei Sehsubstanzen an, eine Weisssubstanz, deren Zersetzung uns nur farblose Helligkeit vermittelt, während das Sehrot und das Sehgrün je nach ihren Zersetzungsstadien blau-gelb, resp. rot-grün erzeugen. Allen diesen Theorien des Farbensinnes haftet der Mangel an, dass sie eine kleine Zahl von Grundempfindungen annehmen, aus deren Mischung die übrigen Farbenempfindungen entstehen sollen, während in der Empfindung auch jede der sogenannten Uebergangsfarben einfach erscheint. Wundt sucht dieser Tatsache gerecht zu werden, indem er in der Netzhaut zwei verschiedene Erregungsvorgänge annimmt, einen chromatischen und einen achromatischen. Sie werden erzeugt durch die Zersetzung einer einzigen Sehsubstanz von höchst komplizierter chemischer Zusammensetzung, deren Zersetzungsstufen in der Nuancierung den Farbenempfindungen entsprechen, wie sie die reinen Farbenempfindungen des Spektrums zeigen.

Die wunderbare Farbenpracht, mit der die Natur und die sie belebenden Geschöpfe ausgezeichnet sind, verfehlte nicht, ihren Einfluss auf unsere unter den einfachsten Lebensbedingungen ihr Dasein fristenden Vorfahren auszuüben. Die Freude, die jeder Mensch an der Farbe empfindet, und das Bestreben der Menschen, sich von der Natur möglichst unabhängig zu machen, führten schon in frühester Zeit zu Versuchen, die färbende Kraft gewisser Pflanzensäfte nutzbar zu machen und die Gespinstfasern durch den Prozess des Färbens zu veredeln.

Die Kunst des Färbens scheint bis in die Steinzeit zurückzureichen. Zu dieser Vermutung führen Funde von roter Erde, die teils in Gefässen, teils mit andern Geräten zusammen ausgegraben wurden. Man nimmt an, dass die rote Farbe zur Körperbemalung gedient habe; man ist aber ebenso berechtigt anzunehmen, dass sie zum Färben der Stoffe und des Leders gedient hat, ähnlich

wie es noch heute bei den Andamanesen, einigen Südseevölkern, in Afrika, sowie in Nord- und Südamerika Sitte ist.

Die Chinesen färbten schon 2000 Jahre v. Ch. ihre Seidengewebe mit Pflanzensäften, und auch die Juden verstanden diese Kunst sehr früh. Aegyptische Gräberfunde zeigen noch heute, welche Geschicklichkeit das Volk der Pharaonen in der Veredlung der Gewebe besass, und die Erzeugnisse ihrer Krapp- und Waidfärberei sind bewunderungswürdig. Phönizien war durch seine Purpurfärberei berühmt, und von den Griechen erzählen uns die Klassiker, dass sie zur Zeit Alexanders des Grossen schon Leinwand in den verschiedensten Farben waschecht zu färben verstanden. In Rom wurde unter Numa Pompilius eine besondere Färberzunft gegründet. Die Farben der bis auf unsere Zeit erhalten gebliebenen Denkmäler, meist Mineralfarben, zeichnen sich trotz ihres hohen Alters heute noch durch ihre lebhafte Frische aus.

Die am häufigsten angewandte Farbe war von braunroter Tönung und bestand ihrer Zusammensetzung nach aus einem Gemisch von Eisenoxyd mit Ton. Als gelbe Farbe diente ausser Goldbronze und Blattgold ebenfalls Eisenoxyd aufs innigste vermengt mit Tonerde und Kalk. Durch Erhitzen des vorgenannten Gemisches wurden braune und orangefarbene Tönungen hervorgerufen. Die blauen Farben der Aegypter bestanden aus Glasflüssen, in denen Cu-Salze aufgelöst waren; sie fanden mit Gummi als Bindemittel vermengt, Verwendung. Als weisse Farbe diente der Gips, der nach dem Färben mit Krapprot, das die Aegypter aus der Krappwurzel darzustellen verstanden, zugleich auch als blassrote Farbe angewendet wurde. In späterer Zeit fanden meist Pflanzensäfte als Färbemittel Verwendung. Freilich ist der Reichtum der Farben bis in die merowingische Königszeit hinein kein sehr grosser, doch hatte man schon immerhin eine ganze Reihe verschiedener Farbstoffe, denn ausser schwarz und weiss färbte man blau mit Heidelbeeren, später mit Waid, rot mit Heidelbeeren und Krapp, gelb mit Safran, Ginster, mit Wau oder Reseda luteola, grün mit Ginster und Waid.

Auf Kreta namentlich war die Lakmusfärberei sehr verbreitet.

So waren es also bis in die Mitte des 19. Jahrhunderts nur natürliche Farbstoffe, teils mineralischer und pflanzlicher, teils tierischer Natur, die dem Färber zu Gebote standen. Eine Fabrikation

künstlicher, organischer Farbstoffe in unserem heutigen Sinne gab es nicht. Wohl aber schien zu der Zeit, da Wöhler seine Synthese des Harnstoffs ausführte, die Industrie der anorganischen Farbstoffe in vollster Aufblühte begriffen zu sein, umsomehr als im gleichen Jahre (1828) Prof. Gmelin zu Tübingen das Ultramarin, einen neuen anorganischen Farbstoff, künstlich dargestellt hatte. Das Ultramarin war eine Imitation der durch Schlemmen des Lasursteines (Lapis lazuli) erhaltenen teuren blauen Farbe. Bald lernte man auch blaue, grüne, weisse, violette und rote Varietäten des Ultramarins darstellen, und am Ende der Dreissiger-Jahre des 19. Jahrhunderts blühte die Ultramarinfabrikation als bedeutender Zweig der chemischen Grossindustrie. Aber schon bereitete sich im Stillen ihr Untergang vor, der heute ein nahezu vollkommener ist; sind doch das Waschblau und einzelne in geringen Mengen verwendete Druck- und Malerfarben noch die einzigen Sorten von Ultramarin, die jetzt dargestellt werden!

Der Umstand, der den Untergang der Ultramarinfabrikation herbeiführte, war die intensive Beschäftigung mit der organischen Chemie, und die durch dieselbe ins Leben gerufene Fabrikation organischer Farbstoffe. Im Jahre 1834 wurden zwei Ausgangsprodukte für diesen Fabrikationszweig dargestellt, nämlich das Anilin und das Nitrobenzol. Das Anilin war bereits 1826 von Unverdorben durch trockene Destillation von Indigo als ölige Base erhalten worden; die Methode lieferte jedoch nur geringe Mengen und sehr teures Anilin. Erst im Jahre 1834 gelang es Mitscherlich aus dem Benzol das Nitrobenzol zu erhalten, aus dem dann später das bereits 1834 von Runge im Steinkohlenteer von neuem entdeckte Anilin fabrikmässig dargestellt wurde. Ebenso wie der Steinkohlenteer das Anilin selbst in grösserer Menge liefert, so liefert er auch das Ausgangsprodukt für die fabrikmässige Darstellung des Nitrobenzols, nämlich das Benzol. Nachdem man im Anilin denjenigen ausserordentlich ergiebigen Körper gefunden hatte, der bei geeigneter Behandlung eine Menge schöner Farbstoffe zu liefern imstande ist, entwickelte sich die Industrie der künstlichen organischen Farbstoffe sehr rasch.

Dieser mächtige Fortschritt, den die Farbstoffchemie in den letzten Jahrzenten gemacht hat, war nur möglich durch eingehende, wissenschaftliche Forschung, welcher die natürlichen, und die zu

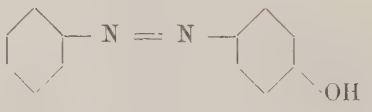
jener Zeit bereits bekannten, künstlichen Farbstoffe unterworfen wurden. Man suchte möglichst den Zusammenhang zwischen Farbe, Färbevermögen und Konstitution der Farbstoffe aufzuklären.

Die ersten Chemiker, die eine allgemeine Betrachtung über die organischen Farbstoffe anstellten, waren Gräbe und Liebermann [1]). Sie zeigten, dass alle Farbstoffe imstande sind, Wasserstoff aufzunehmen und dadurch in ungefärbte, sogenannte Leukoverbindungen überzugehen.

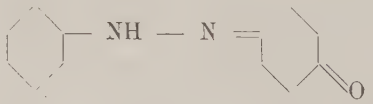
Nicht lange darauf stellte O. N. Witt [2]) seine Theorie auf, nach welcher die Farbstoffnatur eines Körpers bedingt ist durch die Anwesenheit einer Atomgruppe, die er als farbgebende Gruppe oder Chromophor bezeichnete.

Ein solcher Körper, welcher nur das Chromophor enthält, ist hingegen noch kein eigentlicher Farbstoff und wird von Witt als Chromogen bezeichnet. Dieses wird erst durch den Eintritt salzbildender Gruppen (saurer oder basischer) zu einem wirklichen Farbstoff.

Nietzki [3]) leistete zur Theorie der Farbstoffe einen weiteren Beitrag, indem er sagte, dass die gefärbten organischen Verbindungen chinoiden Bau besitzen. Dieser Theorie schloss sich auch Armstrong [4]) an, indem er z. B. auch die Azoverbindungen in die Reihe chinonartig gebauter Verbindungen aufnahm, so dass z. B. im Oxyazobenzol nicht die einfache Konstitution,




sondern eine chinoide Struktur




anzunehmen wäre.

[1]) Ber. 1, 106.
[2]) Ber. 9, 522, 950.
[3]) Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe.
[4]) Ber. Ref. 25, 753.

Im Jahre 1896 [1]) legte v. Kostanecki der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft in Zürich einen „Versuch einer Systematik der organischen Farbstoffe“ vor. Er machte darauf aufmerksam, dass alle Chromophore doppelte Bindung enthalten. Die einfachsten Chromophore sind: C — C; C = O; C = N; C — S; N = N; N = O; O = N — O.

Sind mehrere chromophore Gruppen vereinigt, wie z. B. C = C — C = O oder C = C — C = C — C = O, so werden solche zusammengesetzte Chromophore nach dem Vorschlag von v. Kostanecki „komplexe“ Chromophore genannt. Nach der Zahl der in einem Farbstoffe vorhandenen Chromophore, hat nun v. Kostanecki die organischen Farbstoffe folgendermassen geordnet:

*A. Farbstoffe mit einem Chromophor.*

C = C (Dibiphenylenäthen).
C = N (Auramine, Thioflavin, Chinolinfarbstoffe).
N = N (Azofarbstoffe).
C = O (Oxyketone, Oxycumarine, Oxyxanthone, Oxyflavone).
N<O,O (Nitrofarbstoffe).
N = N = O (Azoxyfarbstoffe).

*B. Farbstoff mit mehreren Chromophoren.*

1. „Streptostatische“ Chromophore (Ketontypus).

C = C, C = O } ungesättigte Oxyketone, Indogenide Oxindogenide.
C = O, C = O } Oxydiketone, Oxydixanthone.
C = N, C = N } Hydrazonfarbstoffe.
N = N, N = N } Disazofarbstoffe.
C = O, C = C, C = O } Indigo.

[1]) Chem. Centralblatt 1897, 693.

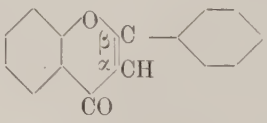
2. „Cyclostatische“ Chromophore (Chinontypus).

| | C = C | C = O | C = N |
|---|---|---|---|
| C = O | Aurine<br>Benzeïne<br>Phtaleïne | Oxychinone | |
| C — N | Basische Farbstoffe der Triphenylmethangruppe<br>Pyronine | Indophenole<br>Nitrosophenole | Indamine<br>Azine<br>Safranine<br>Induline |
| O = N = O | | Resazurin | |

In vorliegender Arbeit interessieren uns hauptsächlich Farbstoffe, denen das Doppelchromophor C = O — C = C eigen ist. Je nach der Stellung der Einzelchromophore teilen wir diese Farbstoffe nach v. Kostanecki [1]) in vier Gruppen ein:

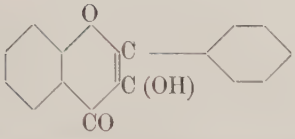
1. Beide Chromophore sind cyclostatisch (Oxyflavone).
2. Beide Chromophore sind streptostatisch (Oxychalkone).
3. C = O cyclostatisch, C = C streptostatisch (Oxindogenide).
4. C = O streptostatisch, C = C cyclostatisch (Oxy-1-Benzoylcumarone).

Ersetzt man im $\gamma$-Phenylpheno-$\gamma$-Pyron, das nach dem Vorschlage von v. Kostanecki „Flavon“ genannt wird,



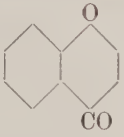

das Wasserstoffatom in der $\alpha$-Stellung durch eine Hydroxylgruppe, so entsteht das $\alpha$-Oxyflavon, das v. Kostanecki mit dem Namen „Flavonol“ belegte.

[1]) Ber. 1908, 233.

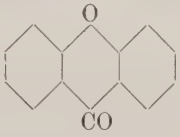



Von diesem Körper leiten sich eine ganze Reihe gelber Farbstoffe ab, z. B. das Fisetin, das Quercetin und das Morin. Dem Flavon und Flovonol, in denen beide Chromophore C = O — C — C cyclostatisch angeordnet sind, liegt der γ-Pyronring zugrunde. Von diesem γ-Pyronringe leiten sich drei Derivate ab, welche die Stammsubstanzen wichtiger Farbstoffklassen repräsentieren.

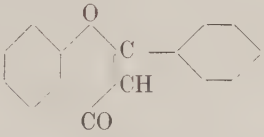
γ-Pyron




Chromon
Pheno-γ-Pyron



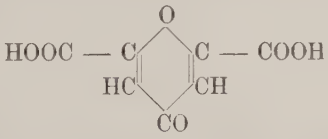

Xanthon
Dipheno-γ-Pyron



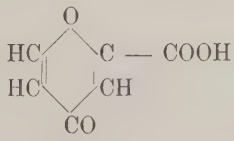

Flavon
β-Phenylpheno-γ-Pyron

## γ-Pyron.

Das γ-Pyron wurde von Haitinger und Lieben [1]) dargestellt. Es wurde durch Erhitzen der Chelidonsäure im Vacuum auf 230° erhalten, wobei



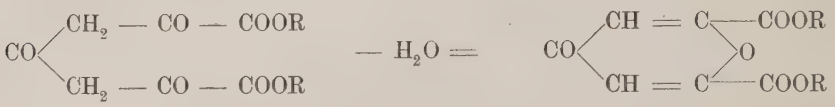

dieselbe in γ-Pyron, Kohlensäure und Komansäure zerfiel.




[1]) Monatsh. f. Chem. 5, 363.

Das γ-Pyron ist im Wasser löslich und schmilzt bei 32,5°.

Im allgemeinen können γ-Pyronderivate sehr leicht erhalten werden, wenn man auf 1, 3, 5-Triketone wasserentziehende Mittel einwirken lässt. So entsteht z. B. aus dem Acetondioxalester der Chelidonsäureester, der,

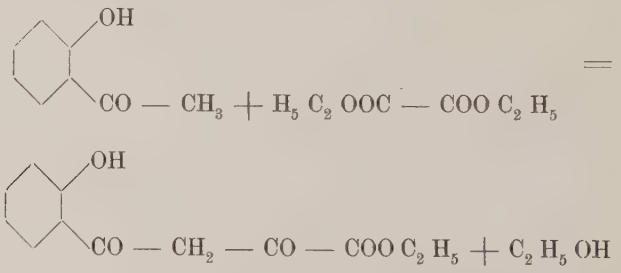


wie oben gezeigt wurde, zur Darstellung des γ-Pyrons dienen kann.

Grösseres Interesse beanspruchen die γ-Pyronderivate, welche neben dem γ-Pyronringe noch einen Benzolkern enthalten. Der einfachste Repräsentant dieser Gruppe ist das

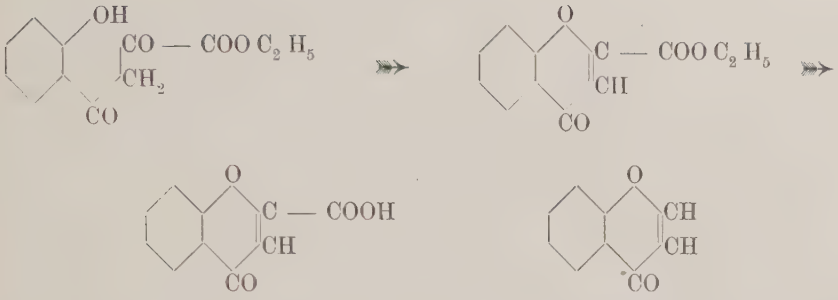
## Pheno-γ-Pyron oder Chromon.

Durch die Arbeiten von St. v. Kostanecki, Paul und Tambor [1]) ist gezeigt worden, dass sich die Chromone allgemein aus o-Oxyacetophenonen und Oxalsäureester aufbauen lassen. Daher liessen Heywang und v. Kostanecki [2]) o-Oxyacetophenon und Oxalsäureester bei Gegenwart von metallischem Natrium aufeinander einwirken, und es resultierte der o-Oxybenzoylbrenztraubensäureäthylester:



Dieser verlor beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure die Elemente eines Moleküls Wasser und lieferte unter Ringschluss den Chromon-2-Carbonsäureester, resp. die Chromoncarbonsäure, welche alsdann durch Destillation in Chromon überging:

[1]) Ber. 35, 861.
[2]) Ber. 35, 2887.

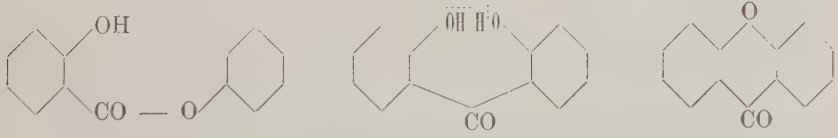


Aus Petroläther umkrystallisiert, erhielten die genannten Forscher das Chromon in prachtvoll weissen Nädelchen, die beim Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure eine farblose Lösung geben, welche eine schöne, violettblaue Fluoreszenz besitzt.

Ein weit grösseres Interesse als das Pheno-γ-Pyron beansprucht das

## Dipheno-γ-Pyron oder Xanthon.

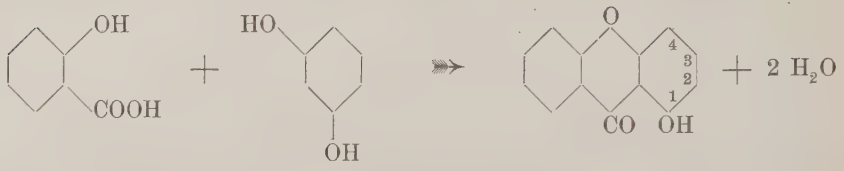
Dasselbe wurde zuerst von Lautemann und Kolbe im Jahre 1860 beim Behandeln von salicylsaurem Natron mit Phosphoroxychlorid erhalten. Denselben Körper erhielten Wichelhaus und Salzmann durch Oxydation des aus Euxanthon beim Erhitzen mit Zinkstaub erhaltenen Produktes. Es entsteht ferner in guter Ausbeute bei der Destillation von Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid. Am leichtesten wird es jedoch erhalten aus Salicylsäurephenylester, dem Salol, indem dieses bei längerem Erhitzen eine Umlagerung erleidet, und o-Dioxybenzophenon entsteht, das unter Wasserabspaltung in Xanthon übergeht.



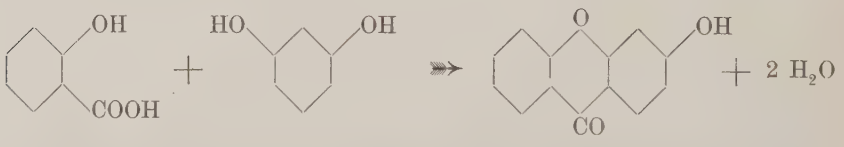
Das Xanthon krystallisiert in langen Nadeln, schmilzt bei 174 ° und siedet bei 250 °.

Vom Xanthon leiten sich nun einige interessante Oxyderivate, die sogenannten Oxyxanthone ab. Es sind schön krystallisierte, gelbe oder weisse Verbindungen. Die vier stellungsisomeren Monooxyxanthone sind alle erhalten worden.

v. Kostanecki und Nessler [1]) zeigten, dass diese Oxyxanthone sich durch Kondensation mehrwertiger Phenole mit solchen Oxysäuren darstellen lassen, die eine Hydroxylgruppe in der o-Stellung zur Carboxylgruppe enthalten. So wurde das 1- oder α-Oxyxanthon durch Austritt von zwei Molekülen Wasser aus der Salicylsäure und Resorcin nach folgender Gleichung erhalten:




Bei dieser Kondensation entsteht noch ein zweites Oxyxanthon, das 3- oder β-Oxyxanthon [2]).



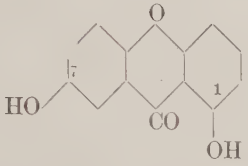

Das α-Oxyxanthon krystallisiert in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 140° C., welche in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich sind und alsdann bläuliche Fluoreszenz zeigen. Das β- oder 3-Oxyxanthon dagegen bildet weisse Nadeln, die bei 242° schmelzen. Sie sind in Schwefelsäure fast farblos löslich und zeigen bläuliche Fluoreszenz. Im weiteren wurden noch von v. Kostanecki und Rutishauser [3]) das 2- und das 4-Oxyxanthon dargestellt, und zwar das 2-Oxyxanthon aus Salicylsäure und Hydrochinon, das 4-Oxyxanthon hingegen aus Salicylsäure und Brenzcatechin. Das 2-Oxyxanthon krystallisiert in schwachgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 231°, welche in konzentrieter Schwefelsäure mit gelber Farbe und schwachgrünlicher Fluoreszenz löslich sind. Das 4-Oxyxanthon stellt weisse Nadeln dar, die bei 224° schmelzen; es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe ohne Fluoreszenz auf.

Von den Dioxyxanthonen ist das von v. Kostanecki und Nessler [4]) durch Paarung von Hydrochinoncarbonsäure mit Resorcin

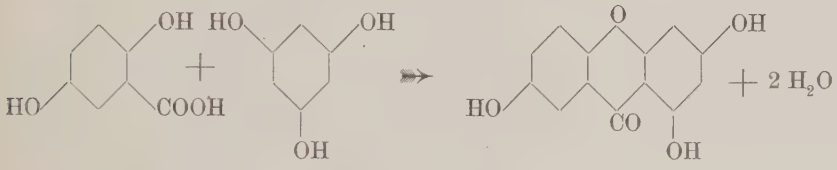
---

[1]) Ber. 24, 1895.
[2]) Ber. 24, 1895.
[3]) Ber. 25, 1649.
[4]) Diss. Bern, 1892.

synthetisch erhaltene Euxanthon zu nennen. Es ist das 1, 7-Dioxyxanthon,




welches in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 237° krystallisiert. Dieses ist interessant, da seine Verbindung mit Glykuronsäure den Namen Euxanthinsäure führt. Das Magnesiumsalz derselben liefert das als Malerfarbe hochgeschätzte Indischgelb. Ersetzt man in dieser Reaktion das Resorcin durch Phloroglucin, so bildet sich nach v. Kostanecki und Tambor [1]) ein 1, 3, 7-Trioxyxanthon, das Gentisein, dessen Monomethyläther nichts anderes ist, als das in der Gentiana lutea vorkommende Gentisin.




Es krystallisiert in schwachgelben Nadeln, die bei 315° schmelzen und färbt mit Tonerde gebeizte Baumwolle gelb an.

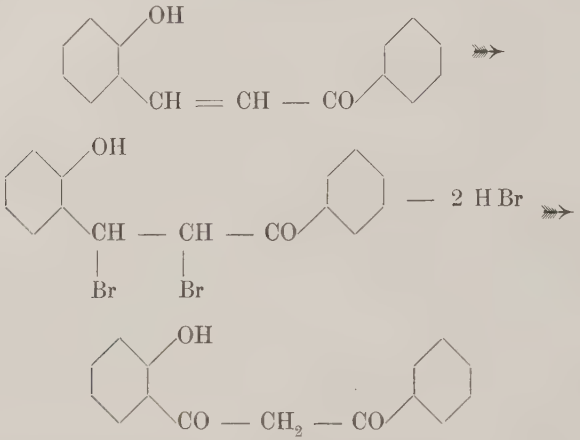
Ersetzt man im Chromon, das in der β-Stellung befindliche Wasserstoffatom durch den Phenylrest, so resultiert ein β-Phenylchromon, das

## β-Phenylpheno-γ-Pyron oder Flavon.

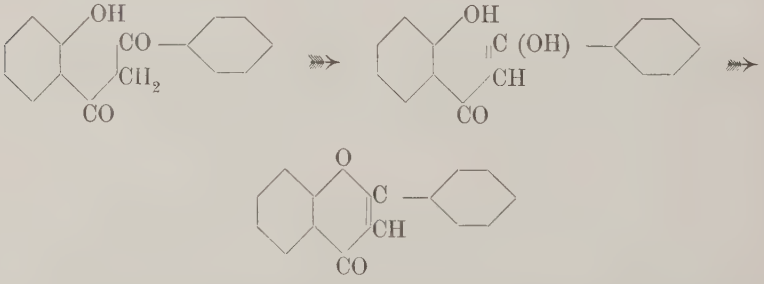
Es ist die Muttersubstanz der meisten gelben, natürlichen Pflanzenfarbstoffe. Die ersten Versuche, Flavonderivate darzustellen, wurden von H. Bablich und St. v. Kostanecki [2]) ausgeführt. Sie stellten nämlich durch Kondensation von Salicylaldehyd und Acetophenon das 2'-Oxybenzalacetophenon dar:

[1]) Monatsh. f. Chem. 1894, 1.
[2]) Ber. 29, 233.

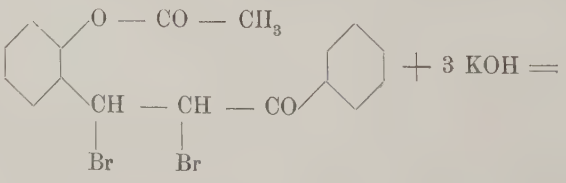
Sie versuchten alsdann den in dieser Verbindung enthaltenen Zimmtsäurerest durch Ueberführung in das Dibromid in den Rest der Benzoylessigsäure umzuwandeln.

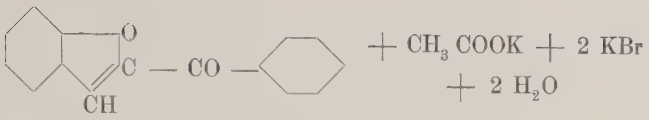



Sie hegten die Hoffnung, dass das entstandene 2'-Oxybenzoylacetophenon durch Wasserabspaltung in das Flavon nach folgender Gleichung übergehen würde:




Die geplante Synthese gelang jedoch nicht, weil das aus dem 2'-Oxybenzalacetophenon durch Acetylieren und darauffolgendes Bromieren gebildete o-Acetoxychalkondibromid bei der Berührung mit alkoholischer Kalilauge in das α-Cumarilphenylketon überging.

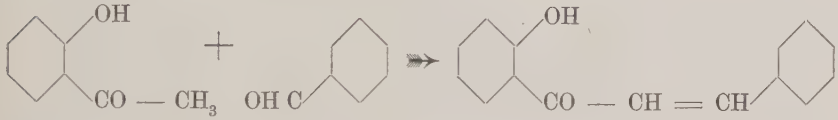




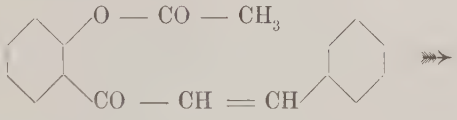
Der Beweis, dass ein Cumaronderivat gebildet wurde ergab sich aus den Spaltungsprodukten, indem das Benzoylcumaron durch schmelzendes Kali in Cumaron und Benzoesäure zerfiel.

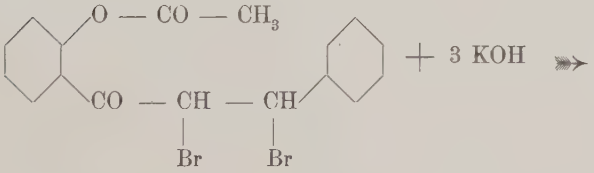
Erst v. Kostanecki und Feuerstein [1]) erhielten das Flavon und zwar auf folgendem Wege:

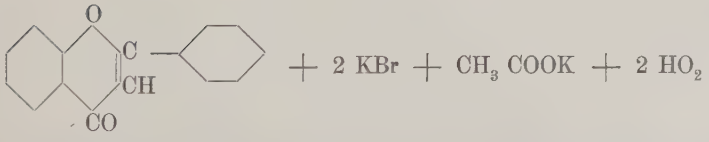
o-Oxyacetophenon wurde mit Benzaldehyd gepaart und aus dem erhaltenen o-Oxybenzalacetophenon die Acetylverbindung dargestellt.



Durch Bromieren der letzteren erhielten sie das 2-Acetoxybenzalacetophenondibromid,







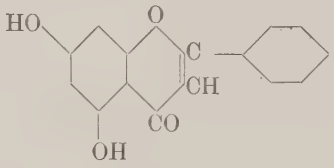
welches in Berührung mit alkoholischem Alkali in Flavon überging.

---

[1]) Ber. 31, 710.

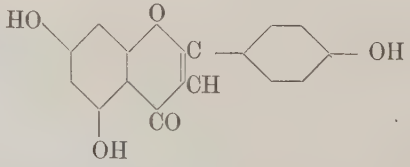
Das Flavon krystallisiert in weissen Nadeln, welche bei 98° schmelzen. Dass dasselbe hier wirklich vorlag, bewiesen die Spaltungsprodukte beim Kochen mit Natriumalkoholat. Die erhaltenen Spaltungsprodukte waren Acetophenon und Benzoesäure. Sie erwiesen sich somit als vollkommen analog denen, welche bei der Spaltung des Chrysins erhalten wurden. Die drei wichtigsten Oxyflavone, das Chrysin, das Apigenin und das Luteolin sind von v. Kostanecki und Tambor in Gemeinschaft mit ihren Schülern auf synthetischem Wege erhalten worden.

Das Chrysin (1-3-Dioxyflavon) wurde von Emilewicz, v. Kostanecki und Tambor dargestellt.

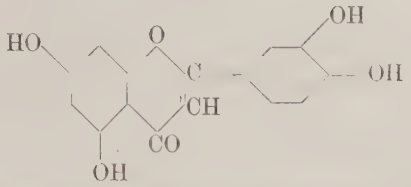



Sie kondensierten Benzoesäureester und Phloracetophenontrimethyläther bei Gegenwart von metallischem Natrium zu einem β-Diketon, dem 2, 4, 6-Trimethoxybenzoylacetophenon und führten dieses durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure unter Ringschliessung und vollständiger Entalkylierung in das 1, 3-Dioxyflavon über, das mit dem natürlichen Chrysin, einem Farbstoff der Pappelknospen, vollständig identisch ist.

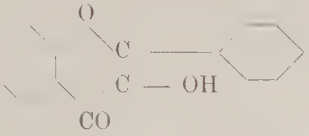
Nach derselben Methode gelang es Czaikowski, v. Kostanecki und Tambor das Apigenin (1-3-4'-Trioxyflavon) aus Anissäureäthylester und Phloracetophenontrimethyläther synthetisch zu erhalten.



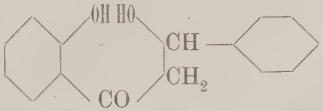

Des weiteren gelang auch die Synthese des Luteolins (1-3-3'-4'-Tetraoxyflavon). Sie wurde ausgeführt von v. Kostanecki, Tambor und Rozycki aus Veratrumsäureäthylester und Phloracetophenontrimethyläther.



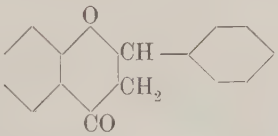
Dasjenige Oxyflavon, welches eine Hydroxylgruppe im γ-Pyronkerne enthält, nennt v. Kostanecki „Flavonol".



Nachdem bereits die Synthesen der wichtigsten Flavonolderivate, wie des Fisetins, des Quercetins, des Kämpferols, des Galangins und des Morins bekannt waren, gelang v. Kostanecki und Szabranski [1]) auch die Synthese des Flavonols selbst. Die beiden Forscher stützten sich auf die Arbeiten von v. Kostanecki und Lampe [2]), welche gezeigt haben, dass die o-Oxychalkone durch längeres Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in Verbindungen von folgendem Typus verwandelt werden,



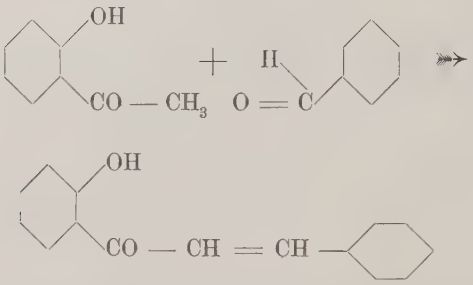
welche aber das addierte Wasser wiederum abspalten und in Flavanone übergehen.



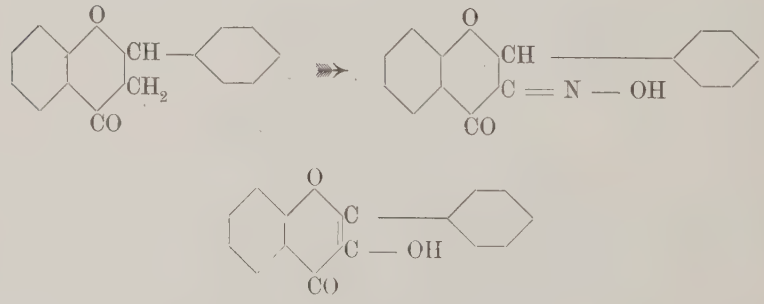
Die Synthese gelang auf folgende Weise: o-Methoxyacetophenon wurde entmethyliert.

[1]) Ber. 37, 2819.
[2]) Ber. 1904, 787.

Das o-Oxyacetophenon wurde bei Gegenwart von starker Kalilauge mit Benzaldehyd kondensiert. Es bildet sich das 2'-Oxychalkon,



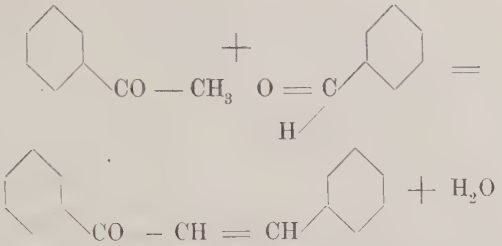
welches durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in das Flavanon überging. Dieses wurde mit Amylnitrit und Salzsäure nitrosiert. Das so entstandene Isonitrosoflavanon ergab beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren unter Abspaltung von Hydroxylamin das so lange gesuchte Flavonol.



Lassen wir nun diejenigen Farbstoffe folgen, in denen die Anordnung der beiden Chromophore (C = O und C = C) streptostatisch ist. Es ist dies der Fall bei den Oxychalkonen. Nach den Untersuchungen von Schmidt [1]) und Claisen [2]) reagieren die Aldehyde mit Ketonen bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge unter Bildung von ungesättigten Ketonen. Lässt man z. B. Benzaldehyd auf Acetophenon einwirken, so bildet sich ein ungesättigtes Keton nach folgender Gleichung:

---

[1]) Ber. 14, 1459.
[2]) L. Annl. 218 (121), 233 (137).



Das entstandene Benzalacetophenon, für welches v. Kostanecki den Namen „Chalkon“ vorgeschlagen hat, besitzt dasselbe Kohlenstoffskelett wie das Flavon.

Es war von Interesse, die Hydroxylderivate des Benzalacetophenons darzustellen und näher zu studieren. Bablich und v. Kostanecki [1]) haben die drei im Aldehydreste hydroxylierten Monooxybenzalacetophenone dargestellt. Am tiefsten war die o-Verbindung gefärbt, am hellsten das m-Derivat. Die andern drei Isomeren, die im Ketonreste hydroxylierten Derivate, die o-Verbindung, haben v. Kostanecki und Feuerstein erhalten, durch Paarung des o-Oxyacetophenons mit Benzaldehyd. Das 4'-Oxychalkon stellten v. Kostanecki und Oderfeld durch Einwirkung von p-Oxyacetophenon auf Benzaldehyd dar. Es bildet gelbe, glänzende Nadeln. Als letztes der sechs Isomeren wurde das 3'-Oxychalkon von v. Kostanecki und Tambor gewonnen. Da nun sämtliche sechs Isomeren dargestellt sind, so dürfte es der Uebersicht halber zweckmässig sein, die Eigenschaften derselben in einer Tabelle zusammenzustellen.

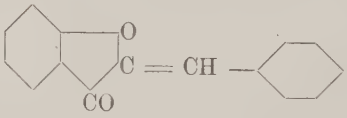
| Name | Krystallform | Schmelzpunkt | Lösungsfarbe in Alkali | Lösungsfarbe in konz. $H_2SO_4$ | Schmelzpunkt der Acetylverbindung |
|---|---|---|---|---|---|
| 2'-Oxychalkon | gelbe Nadeln | 88—89° | orange | gelb | 51—52° |
| 3'-Oxychalkon | schwachgelbe Täfelchen | 126° | gelb | gelblich-rot | 101° |
| 4'-Oxychalkon | gelbe Nadeln | 172—173° | gelb | gelblich-rot | 90° |
| 2-Oxychalkon | gelbe Blättchen | 153—155° | gelblich-rot | gelblich-rot | 68—69° |
| 3-Oxychalkon | weisse Blättchen | 159—160° | schwach-gelb | gelb | 102—103° |
| 4-Oxychalkon | schwachgelbe Schüppchen | 182—188° | tiefgelb | orange | 129—131° |

[1]) Ber. 29, 233.

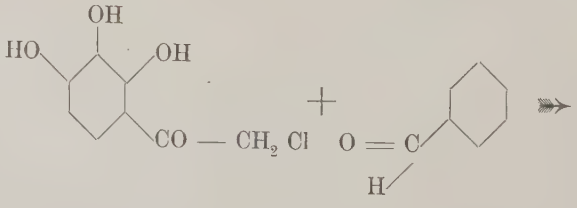
Bei den im Ketonreste hydroxylierten Monooxychalkonen tritt der Unterschied im Farbenton weniger deutlich hervor als bei den andern drei Isomeren.

Vergleichen wir nun die zuerst besprochenen Oxyflavone mit den Oxychalkonen, so sieht man, dass sie in ihrem Farbstoffcharakter bedeutende Unterschiede aufweisen. Während die Oxyflavone den einfachen Oxyketonen ähnelnd, gelbe Farbstoffe sind und weisse Alkyl- und Acylderivate liefern, gehören die Oxychalkone zu den rotgelben [1]) Farbstoffen und ergeben meist gelbe Alkyl- und Acylverbindungen. Die Oxyflavone ferner lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe [2]), zuweilen unter Fluoreszenzerscheinungen. Die Oxychalkone hingegen färben sich beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure dunkelrot und gehen mit rötlich-gelber oder roter Farbe in Lösung.

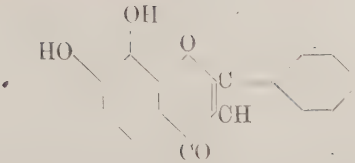
Wenden wir uns nun der dritten Gruppe zu, Farbstoffen, welche das Chromophor C = O cyclostatisch und das Chromophor C = C streptostatisch enthalten, so gehören hierher die sogenannten Oxindogenide, welche sich vom Benzalcumaranon ableiten.



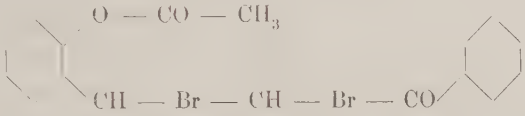

Gelegentlich der Arbeiten von Friedländer und Rüdt [3]) über die Kondensationsfähigkeit von Ketonalkoholen mit Aldehyden, vermuteten die beiden Forscher, dass Flavonderivate entstehen, wenn aromatische Aldehyde mit o-Oxyacetophenonalkoholen unter Wasserabspaltung zusammentreten. Sie erhielten nach ihrem Dafürhalten bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Chloracetopyrogallol einen Körper von der Formel $C_{15} H_{10} O_4$, das 3, 4-Dioxyflavon.



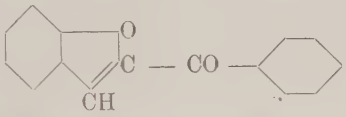

[1]) Ber. 32, 1923 (1899).
[2]) Ber. 29, 1886 (1896).
[3]) Ber. 29, 878 (1896).



Dies war um so überraschender, als v. Kostanecki und Tambor [1]) aus dem Acetyl-2-Oxybenzalacetophenondibromid

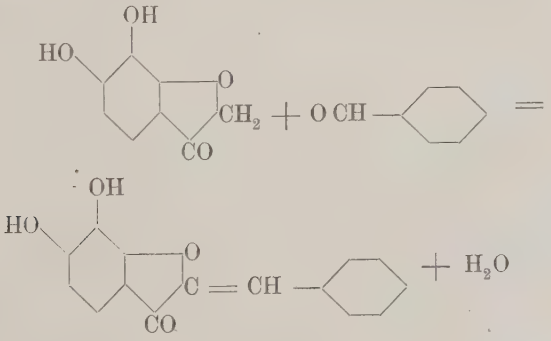


nicht das Flavon, sondern das γ-Cumarilphenylketon erhalten haben.



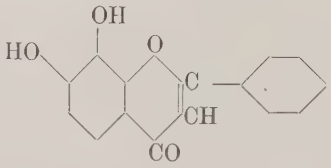
Es schien theoretisch jedoch nicht unmöglich, dass Friedländer und Rüdt bei dem von ihnen angestellten Versuche die leichte Schliessung des fünfgliederigen Ringes, auf die v. Kostanecki und Tambor aufmerksam gemacht, vermieden und die Synthese eines sechsgliedrigen (γ-Pyron) Ringes bewerkstelligt haben.

Diese Ansicht war jedoch, wie v. Kostanecki und Kesselkaul [2]) zeigten, nicht richtig. Nach ihren Untersuchungen liefert das Anhydroglycogallol mit Aldehyden ganz analoge Produkte wie das Pseudoindoxyl. Bei der Paarung des Benzaldehydes mit dem Anhydroglycogallol erhielten sie das Benzalanhydroglycogallol,

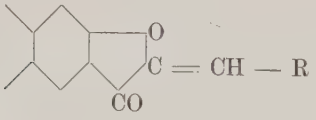


[1]) Ber. 29, 237.
[2]) Ber. 29, 1886.

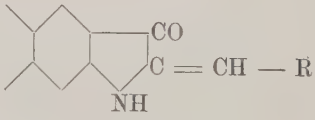
welches schon Friedländer und Rüdt bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Chloracetopyrogallol erhalten, jedoch irrtümlich für ein 3, 4-Dioxyflavon angesehen haben.




Sie nannten diese Körperklasse, die durch die Einwirkung von Aldehyden auf das Anhydroglycogallol entsteht, Oxindogenide, um dadurch ihren Zusammenhang mit den Indogeniden zum Ausdruck zu bringen, da ja die Oxindogenide einen Furankern enthalten, statt des Pyrolkernes der Indogenide.



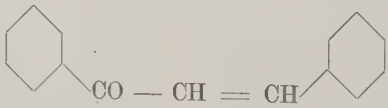

Oxindogenide



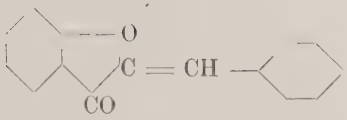

Indogenide

Dieses 3, 4-Dioxybenzalcumaranon färbt, wie man infolge der Anwesenheit zweier Hydroxylgruppen in o-Stellung erwarten konnte, die Tonerdebeize an. Die erhaltenen Färbungen sind orange. Die Oxyketone, resp. die Oxyxanthone und Oxyflavone, färbten alle die Tonerdebeize gelb an. Im 3, 4-Dioxybenzalcumaranon haben wir nun das erste Oxyketon, welches die Tonerdebeize nicht gelb, sondern orange anfärbt.

Aus den bisherigen Versuchen mit den Farbstoffen, die das Doppelchromophor C = O — C = C besitzen, folgt, dass diese Farbstoffe grosse Aehnlichkeit untereinander aufweisen, gleichgültig ob die Gruppe C = O in einer Seitenkette, wie z. B. im Benzalacetophenon

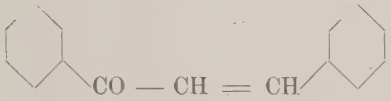


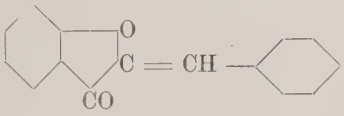

steht (streptostatisch), oder ob sie einem fünfgliedrigen Ringe, wie z. B. im Benzalcumaranon,

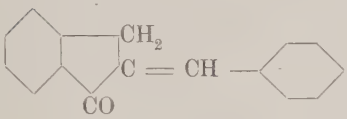


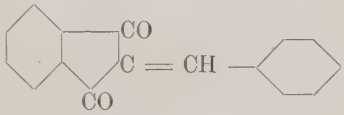
angehört (cyclostatisch).

Den Farbstoffen, die sich von folgenden Chromogenen ableiten: I. Benzalacetophenon, II. Benzalcumaranon, III. Benzalindanon, IV. Benzalindandion,

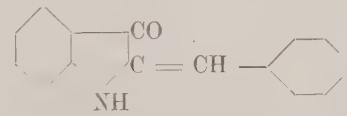
I. 

II. 

III. 

IV. 

erteilt das streptostatische Chromophor C = C den Farbstoffcharakter und es ist wahrscheinlich, dass sich diesen Farbstoffen auch die von dem bereits bekannten Benzalindoxyl derivierenden Farbstoffe eng anschliessen.



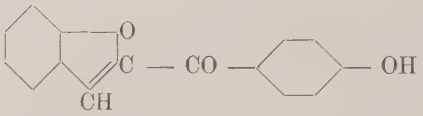
Es erschien nun interessant, den Effekt der Atomgruppierung C — O - - C = C zu erfahren, wenn umgekehrt das Chromophor C — O streptostatisch ist, und die Gruppe C — C cyclostatisch angeordnet wird, wie z. B. beim α-Cumarilphenylketon. Seine Bildung ist früher gelegentlich der Synthese des Flavons besprochen worden.

Von den Oxy-1-Benzoylcumaronen waren bisher keine Repräsentanten bekannt; nur ihr Chromogen ist vor 12 Jahren sowohl von v. Kostanecki und Tambor [1]), als auch auf ganz anderem Wege von Rapp [2]) dargestellt worden. Wegen der Wichtigkeit des Doppelchromophors CO — C = C für die Theorie der Farbstoffe [3])

[1]) Ber. 29, 237.
[2]) Gazz. chim. Ital. 25, II, 285.
[3]) Ber. 30, 2947.

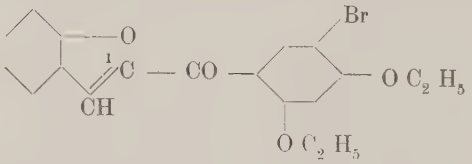
hat nun v. Kostanecki das Studium der Oxy-1-Benzoylcumarone in Angriff genommen.

v. Kostanecki und Zwayer [1]) ist bereits die Synthese des 4'-Oxy-1-Benzoylcumarons gelungen,




dessen Krystalle kurze, breite, hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 179—180° bilden. Das 4'-Oxy-1-Benzoylcumaron ähnelt also mehr dem 4-Oxychalkon (schwachgelb) [2]) und dem 4'-Oxychalkon (gelb) [3]) als dem 4'-Oxyflavon (weiss) [4]). Seine Lösung in verdünnter Natronlauge ist gelb gefärbt und besitzt eine schwache, grünliche Fluoreszenz. Beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen schwachorange und gehen mit gelber Farbe in Lösung.

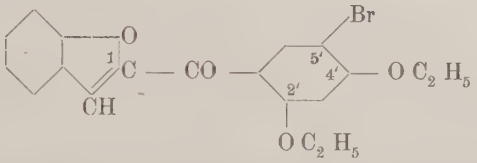
Im folgenden experimentellen Teile dieser Arbeit beschreibe ich die Synthese des 2', 4'-Diäthoxy-5'-Brom-1-Benzoylcumarons.




[1]) Ber. 41, 233.
[2]) Ber. 29, 234.
[3]) Ber. 32, 1924.
[4]) Ber. 33, 2516.

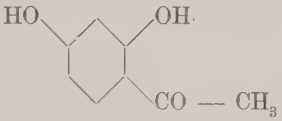
# Experimenteller Teil.

## Synthese des 2′,4′-Diäthoxy-5′-Brom-1-Benzoylcumarons.




Um die Synthese auszuführen, benötigte ich als eine Komponente den Resacetophenondiäthyläther, den ich nach einer vorzüglichen, von Dr. Theiler [1]) angegebenen Methode darstellte.

### Darstellung des Resacetophenons.

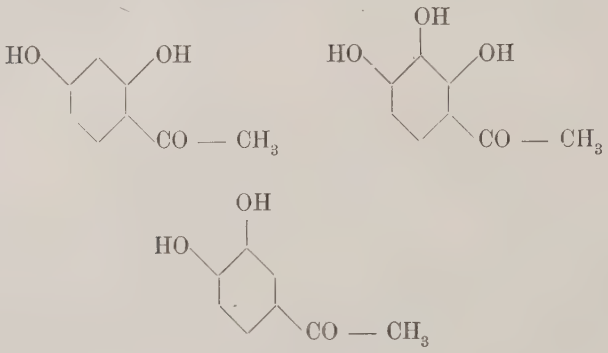



Um eine Acetylgruppe in einen aromatischen Kohlenwasserstoff einzuführen, kennen wir bis jetzt drei Methoden. Die erste Methode ist diejenige von Friedel und Crafts. Sie beruht auf der Einwirkung von Säurechloriden auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid.

Zwei weitere Methoden, von Nencki angegeben, bestehen darin, dass man Säurechloride auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von wasserfreiem Eisenchlorid einwirken lässt, oder dass man Phenole mit Eisessig bei Gegenwart von wasserfreiem

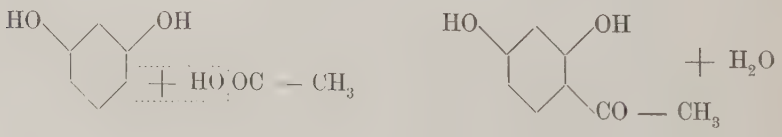
[1]) Karl Theiler, Diss. Bern, 1901.

Chlorzink erhitzt. Die Acetylgruppen treten dann immer in p-Stellung zu einer Hydroxylgruppe.

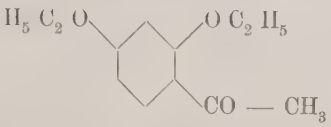



Zur Erlangung einer guten Ausbeute arbeitet man nach der von Nencki angegebenen Methode, die von Herrn Prof. Tambor im hiesigen Laboratorium vereinfacht wurde.

In einen trockenen Literkolben bringt man 100 g. Resorcin, 150 g. Eisessig von 99 % und 150 g. Chlorzink. Dieses Gemisch wird auf dem Drahtnetze 4 –5 Minuten zum Sieden erhitzt. Hierauf versetzt man eine Probe mit Wasser, und wenn eine schmutzig ockergelbe Trübung auftritt, dann ist die Reaktion als beendigt anzusehen. Man giesst die essigsaure Lösung in viel Wasser und beim Reiben mit einem Glasstabe scheiden sich rot gefärbte Krystalle aus. Man saugt sie ab und zerstört den dem Produkte anhaftenden roten Farbstoff, indem man es in heissem Wasser löst und zur Lösung etwas konzentrierte Salzsäure und Zinkstaub hinzugibt. Unter ziemlich heftiger Reaktion verschwindet die rote Farbe der Lösung. Die nur noch schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit wird abfiltriert, und beim Erkalten scheiden sich die schwachgelblich gefärbten Krystalle des Resacetophenons ab. Die Ausbeute beträgt 85—90 %. Der Schmelzpunkt liegt bei 142°. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



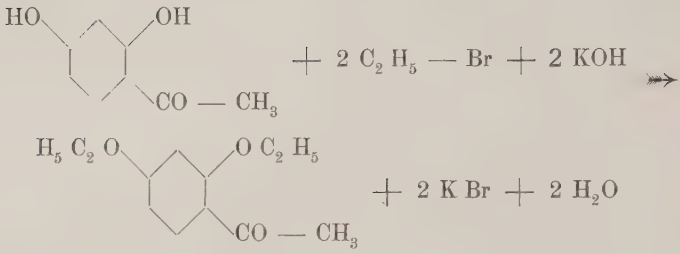
## Darstellung des Resacetophenondiäthyläthers.




Nach v. Kostanecki und Tambor [1]) entsteht der Resacetophenondiäthyläther neben einer kleinen Menge von Resacetophenonmonoäthyläther bei längerem Kochen einer alkoholischen Lösung von einem Molekül Resacetophenon, zwei Molekülen Aetzkali und zwei Molekülen Aethyljodid. Ich verfuhr nach der schon erwähnten, vorzüglichen und billigen Methode von Theiler, die zur Aethylierung statt des kostspieligen Jodäthyls das billigere Bromäthyl anwendet.

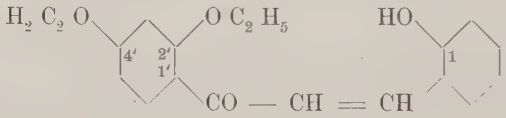
Es wurden in einem geräumigen Kolben unter Rückflusskühlung 150 g. Resacetophenon in ca. 500 $cm^3$ Alkohol aufgelöst, zu der Lösung 140 g. fein gepulvertes Aetzkali hinzugefügt und auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Nun wurden zu der siedenden Lösung vorsichtig in kleinen Portionen 270 g. Bromäthyl hinzugefügt, und das Ganze 24 Stunden im Sieden erhalten. Dass die Reaktion beendigt ist, kann man daran ersehen, dass die Lösung nicht mehr oder nur noch ganz schwach alkalisch reagiert. Die alkoholische Lösung wurde nun in einer Schale auf dem Wasserbade auf ein Drittel ihres urprünglichen Volumens abgedampft, und der Rückstand zur Trennung des Resacetophenondiäthyläthers von dem gleichzeitig entstandenen Resacetophenonmonoäthyläther mit sehr verdünnter Natronlauge versetzt und auf dem Wasserbade einige Zeit digeriert. Der Resacetophenonmonoäthyläther geht in Lösung, während der Resacetophenondiäthyläther nach dem Erkalten als braune, körnige Masse zu Boden fällt. Diese wird nun auf ein Filter gebracht, zuerst mit sehr verdünnter Natronlauge und dann mit Wasser ausgewaschen. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man den Resacetophenondiäthyläther in schönen, weissen Prismen, deren Schmelzpunkt bei 73 ° liegt. Ich erhielt genau dieselbe Ausbeute wie sie Theiler angibt. 525 g. Resacetophenon lieferten 460 g. rohen Diäthyläther.

[1]) Ber. 28, 2302.




## Kondensation von Resacetophenondiäthyläther mit Salicylaldehyd.

### 2′, 4′-Diäthoxy-1-Oxybenzalacetophenon.




Die Darstellung dieses Chalkons erfolgte nach einer von v. Kostanecki und Bablich [1]) ausgearbeiteten Methode, die sie mit Vorteil zur Synthese des 2-Oxybenzalacetophenons benützt haben.

In einem 250 cm³ Kölbchen löst man einen Teil Resacetophenondiäthyläther und einen Teil Salicylaldehyd in sechs Teilen Alkohol auf und versetzt diese alkoholische Lösung unter Umschütteln mit einer Lösung von zwei Teilen festem Natronhydrat in zwei Teilen Wasser.

Es scheidet sich zuerst das Natriumsalz aus, welches zum grössten Teile wieder in Lösung geht, nachdem alle Natronlauge zugegeben ist. Die rot gefärbte Lösung lässt man 24 Stunden auf dem schwach erwärmten Wasserbade stehen und giesst sie dann in viel mit Eisessig angesäuertes Wasser. Es bilden sich gelblich-weisse Flocken, die sich zusammenballen und nach kurzer Zeit fest werden. Sie werden auf dem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton abgepresst. Behufs Reinigung wird das Produkt in 2 % Natronlauge gelöst, die filtrierte Lösung mit Salzsäure ausgefällt, der Niederschlag sehr gut ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält aus einer mässig konzentrierten alkoholischen Lösung grünlich-gelbe Prismen; dampft

[1]) Ber. 1896, 233.

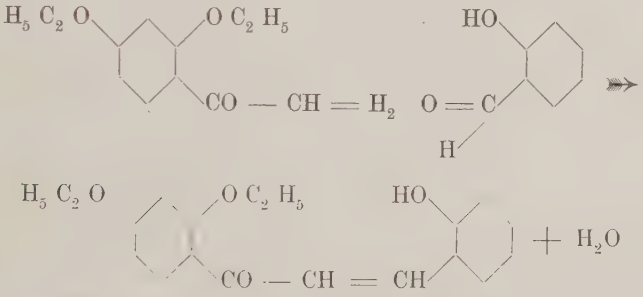
man hingegen die alkoholische Lösung stärker ein, so krystallisiert das Chalkon in schwefelgelben Nadeln. Beide Modifikationen besitzen denselben Schmelzpunkt von 164° und zersetzen sich bei dieser Temperatur unter Aufschäumen und Grünfärbung. Mit konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Krystalle orange, ihre Lösung ist gelb.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

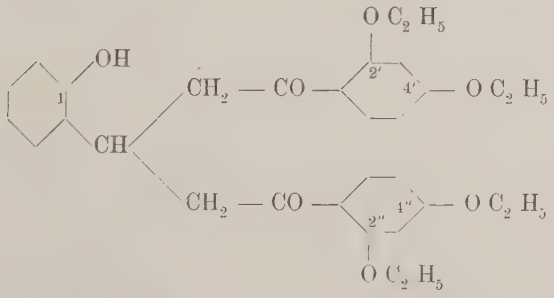
0,2124 g. Substanz lieferten 0,5685 g. $CO_2$ und 0,1235 g. $H_2O$.

| Berechnet für $C_{19}H_{20}O_4$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 73,07 % | C = 72,99 % |
| H = 6,41 % | H = 6,46 % |

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



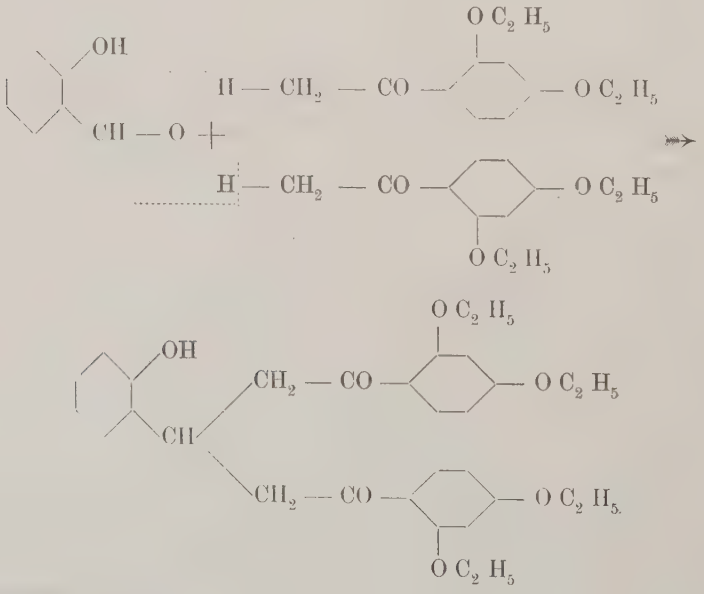
**1-Oxy-2', 4', 2'', 4''-Tetraäthoxybenzaldiacetophenon.**



Bei der Kondensation von einem Molekül Resacetophenondiäthyläther mit einem Molekül Salicylaldehyd bildete sich neben dem 1-Oxy-2', 4'-Diäthoxybenzalacetophenon auch in sehr geringer Menge ein in Alkali unlöslicher Körper, der sich als ein 1,5-

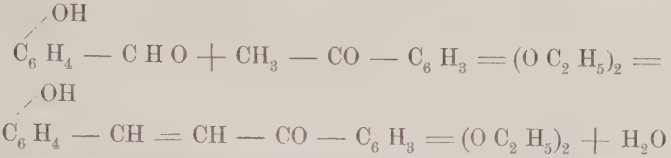
Diketon von der angegebenen Struktur erwies. In besserer Ausbeute erhält man diesen Körper, wenn man nach der von v. Kostanecki und Cornelson [1]) ausgearbeiteten Methode verfährt.

Man löst einen Teil Salicylaldehyd und zwei Teile Resacetophenondiäthyläther in zehn Teilen Alkohol auf und versetzt diese Lösung langsam mit einer Lösung von zwei Teilen Natronhydrat in zwei Teilen Wasser. Alsdann überlässt man das Reaktionsgemisch 24 Stunden auf dem schwach erwärmten Wasserbade sich selbst, giesst dann das Ganze in viel Wasser, wobei das 1-Oxy-2', 4', 2'', 4''-Tetraäthoxybenzaldiacetophenon ausfällt, während geringe Mengen 1-Oxy-2', 4'-Diäthoxybenzalacetophenon in Lösung bleiben. Der Niederschlag wird auf dem Filter gesammelt, sehr gut ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so schöne, grüngelbe Nadeln, die den Schmelzpunkt 73 ° zeigen und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schwachgelber Farbe lösen. Der Gang der Reaktion, eine Kondensation von zwei Molekülen Resacetophenondiäthyläther mit einem Molekül Salicylaldehyd unter Austritt von einem Molekül Wasser, kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden.

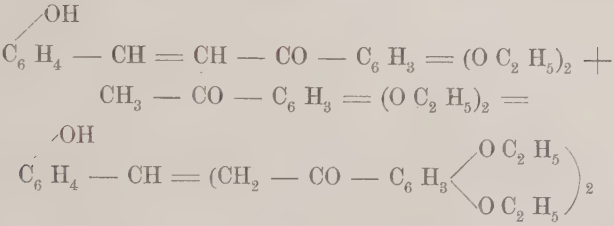



[1]) Ber. 1896, 240.

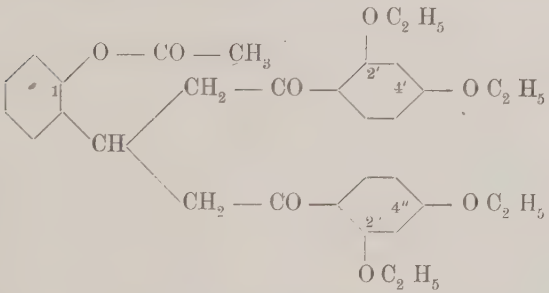
Zur Wirklichkeit geht nach v. Kostanecki und Rossbach [1]) die Bildung des 1, 5-Diketons in folgender Weise vor sich. Im ersten Stadium der Reaktion bildet sich aus einem Molekül Salicylaldehyd und einem Molekül Resacetophenondiäthyläther das Chalkon.



Dieses ungesättigte Keton addiert nun ein Molekül Resacetophenondiäthyläther unter Bildung des 1, 5-Diketons.



**1-Acetoxy-2', 4', 2'', 4''-Tetraäthoxybenzaldiacetophenon.**



Durch kurzes Aufkochen der vorigen Verbindung mit derselben Menge entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid wird die freie Hydroxylgruppe acetyliert. Man erhält das Reaktionsgemisch in viel Wasser gegossen als ein Oel, das nach heftigem Schütteln alsbald erstarrt. Um alles Acetanhydrid zu entfernen, sammelt man die erstarrte Masse, zerreibt sie in einer Schale und übergiesst sie mit viel Wasser. Nach längerem Stehen filtriert man das Acetylprodukt ab, trocknet es auf Ton und krystallisiert

[1]) Ber. 1896, 1489.

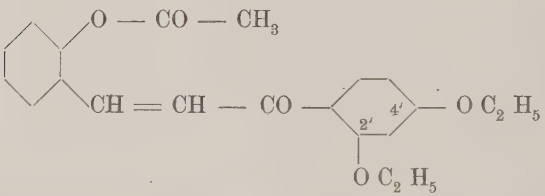
es aus konzentriertem Alkohol. Man erhält so kleine, farblose Prismen vom Schmelzpunkte 69 °.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1757 g. Substanz lieferten 0,4524 g. $CO_2$ und 0,1103 g. $H_2O$.

| Berechnet für $C_{33}H_{38}O_8$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 70,46 % | C = 70,23 % |
| H = 6,76 % | H = 6,93 % |

**1-Acetoxy-2', 4'-Diäthoxybenzalacetophenon.**




Gleiche Teile 2', 4'-Diäthoxy-1-Oxybenzalacetophenon und entwässertes Natriumacetat werden gemischt, fein zerrieben und in einem trockenen Kolben mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid übergossen. Dieses Gemisch kocht man etwa 5 Minuten und giesst es alsdann in viel Wasser. Dabei scheidet sich die Acetylverbindung zuerst ölig aus, erstarrt aber nach heftigem Schütteln bald zu einer grauen Masse. Um alles Acetanhydrid zu entfernen, sammelt man diese Klumpen auf dem Filter und zerreibt sie in einer Schale, setzt viel Wasser zu und lässt ca. 12 Stunden stehen. Nach dem Abfiltrieren presst man den Niederschlag auf Ton ab, und krystallisiert ihn aus Alkohol um. Man erhält so das Acetylchalkon in farblosen, feinen Nädelchen vom Schmelzpunkte 69 °.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

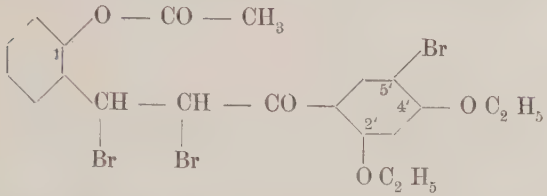
0,1835 g. Substanz lieferten 0,4790 g. $CO_2$ und 0,1050 g. $H_2O$.

| Berechnet für $C_{21}H_{22}O_5$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 71,18 % | C = 71,19 % |
| H = 6,21 % | H = 6,35 % |

0,1820 g. Substanz gaben 0,4750 g. $CO_2$ und 0,1025 g. $H_2O$.

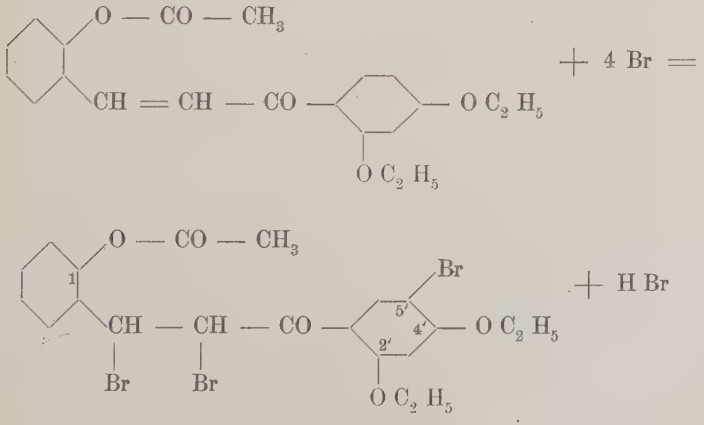
| Berechnet für $C_{21}H_{22}O_5$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 71,18 % | C = 71,17 % |
| H = 6,21 % | H = 6,25 % |

**1-Acetoxy-2′, 4′-Diäthoxy-5′-Brombenzalacetophenondibromid.**



Das Acetylchalkon habe ich zuerst mit zwei Atomen Brom bromiert. Wider Erwarten trat reichliche Bromwasserstoff-Entwicklung auf, und die Analyse zeigte, dass in das Molekül drei Atome Brom eingetreten waren. Es wurde daher die Bromierung in folgender Weise ausgeführt:

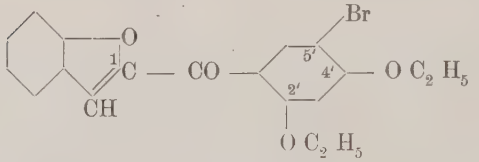
Ein Molekül der eben besprochenen Acetylverbindung löst man in der Kälte in Schwefelkohlenstoff auf, ebenso die berechnete Menge (vier Atome) Brom. Unter starkem Umschütteln versetzt man alsdann in kleinen Portionen die Schwefelkohlenstofflösung der Acetylverbindung mit der Bromlösung. Man arbeitet, wenn möglich, in direktem Sonnenlichte und lässt darauf das Reaktionsgemisch einige Stunden stehen, giesst es alsdann in eine Schale aus und lässt den Schwefelkohlenstoff verdunsten. Die zurückbleibende, rotbraune Krystallkruste wurde auf Ton getrocknet und aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Ich erhielt so farblose Prismen vom Schmelzpunkte 139 °. Der Körper ist aus dem 1-Acetoxy-2′, 4′-Diäthoxychalkon nach folgender Gleichung entstanden:



Die Analyse gab folgende Zahlen:
0,1797 g. Substanz lieferten 0,1710 g. Ag Br.

| Berechnet für $C_{21} H_{21} O_5 Br_3$: | Gefunden: |
|---|---|
| Br = 40,47 % | Br = 40,49 % |

**2', 4'-Diäthoxy-5-Brom-1-Benzoylcumaron.**

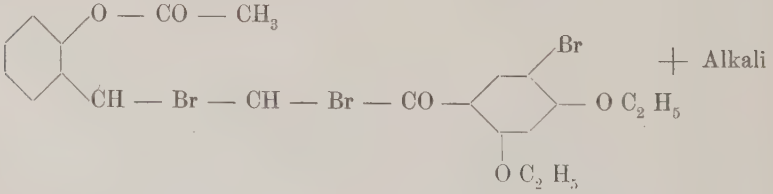



Um diesen Körper zu erhalten, löst man das 1-Acetoxy-2', 4'-Diäthoxy-5'-Bromchalkondibromid in möglichst wenig Alkohol auf und versetzt diese noch siedend heisse Lösung mit einem Ueberschuss von starker Kalilauge (40 %). Hierbei verlaufen drei Reaktionen [1]) neben einander:

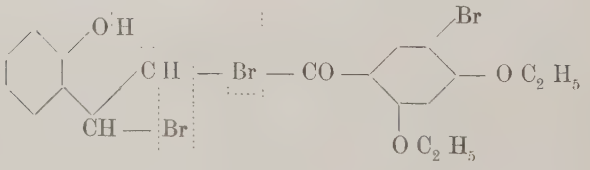
1. Die Verseifung der Acetylgruppe;
2. Die Ringschliessung;
3. Die seitliche Bromwasserstoffsäureabspaltung.

Das Rektionsprodukt ist ein Cumaronderivat, das aus Alkohol umkrystallisiert, farblose Prismen vom Schmelzpunkte 143 ° liefert. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich 2', 4'-Diäthoxy-5'-Brom-α-Cumarilphenylketon mit intensiv oranger Farbe auf. Die Kryställchen färben sich beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure rot. Die Reaktion verläuft im Sinne folgender Gleichungen:

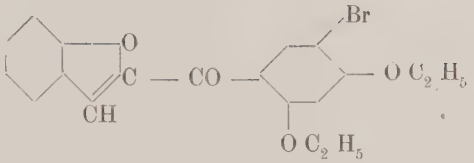
1.




2.




[1]) Ber. 1896, 237

3. 

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

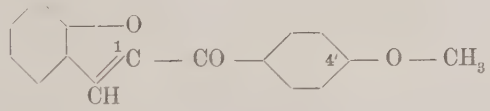
0,1626 g. Substanz lieferten 0,0792 g. AgBr.

0,1685 g. Substanz lieferten 0,3643 g. $CO_2$ und 0,0715 g. $H_2O$.

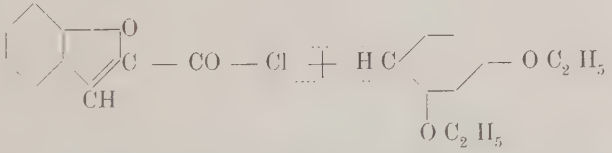
| Berechnet für $C_{19}H_{17}O_4Br$: | Gefunden: |
|---|---|
| Br = 20,57 % | Br = 20,72 % |
| C = 58,61 % | C = 58,96 % |
| H = 4,37 % | H = 4,71 % |

Dass in der Tat ein Cumaronderivat vorliegt, konnte ich auf Grund einer Arbeit von v. Kostanecki und Zwayer einwandfrei beweisen.

Von ihnen wurde gezeigt, dass sich das 4'-Methoxy-1-Benzoylcumaron aus Cumarilsäurechlorid und Anisol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid synthetisieren lässt, wodurch die Struktur des Cumaronderivates festgesetzt ist.



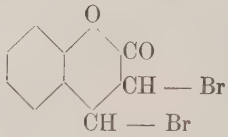
Ich schlug genau denselben Weg ein; ich kondensierte bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Cumarilsäurechlorid mit dem Resorcindiäthyläther; das entstandene 2', 4'-Diäthoxy-1-Benzoylcumaron



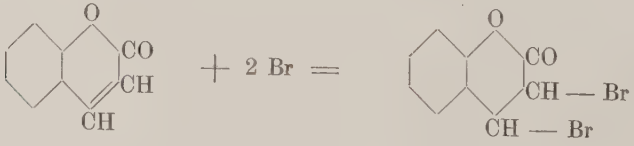
bromierte ich mit zwei Atomen Brom. Das erhaltene Bromprodukt erwies sich mit dem Körper, den ich aus dem 1-Acetoxy-2', 4'-Diäthoxy-5'-Brombenzalacetophenondibromid durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge erhalten hatte, vollständig identisch.

Durch diese Tatsache ist die Struktur des 2', 4'-Diäthoxy-5'-Brom-1-Benzoylcumarons bewiesen.

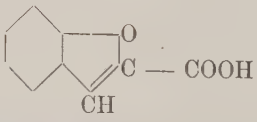
## Darstellung von Cumarindibromid.




Käufliches Cumarin (50 g.) wird in Chloroform gelöst, und diese Lösung mit 55 g. Brom (zwei Atome), ebenfalls in Chloroform gelöst, langsam im Sonnenlichte unter starkem Umschütteln versetzt. Das Ganze giesst man nach kurzer Zeit in eine Schale und lässt das Chloroform verdunsten. Der stark rotgefärbte Rückstand wird mit Aether digeriert, wodurch die gefärbten Verunreinigungen in Lösung gehen. Durch Abgiessen der ätherischen Lösung wird das Bromprodukt farblos erhalten. Das auf Ton abgepresste, farblose Produkt wird vorsichtig umkrystallisiert, indem man es fein pulverisiert und mit heissem absolutem Alkohol übergiesst. Man filtriert alsdann die noch heisse Lösung und lässt im Dunkeln auskrystallisieren und erhält so schöne, weisse Blättchen, die den Schmelzpunkt 104 ° zeigen. Der Körper ist durch Addition von zwei Bromatomen unter Lösung der doppelten Bindung aus Cumarin nach folgender Gleichung entstanden:

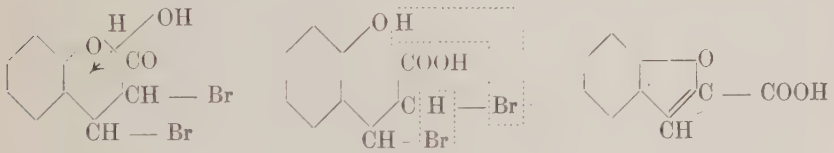



## Darstellung der Cumarilsäure.

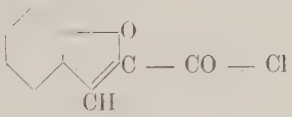



Man versetzt die noch heisse alkoholische Lösung von Cumarindibromid (38 g.) mit heisser alkoholischer Kalilauge (95 g. Kalihydrat) unter Umschütteln und lässt die Lösung erkalten. Nun verdünnt man die alkalische Lösung mit Wasser und säuert mit Salzsäure an. Hierbei scheidet sich die gebildete Cumarilsäure ab. Diese wird abgesaugt und behufs Reinigung in Soda gelöst und

wiederum mit Salzsäure ausgefällt. Man filtriert die ausgeschiedene Säure ab und krystallisiert sie aus Alkohol um, indem man sie in heissem Alkohol löst, diese Lösung filtriert und bis zur schwachen Trübung mit Wasser versetzt. Durch Zusatz von wenig Alkohol wird die Trübung wieder beseitigt, worauf man die Säure auskrystallisieren lässt. Man erhält so feine Nadeln vom Schmelzpunkte 190°. Es verlaufen bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf die alkoholische Lösung von Cumarindibromid zwei Reaktionen neben einander. Unter Wasseraufnahme erfolgt die Aufspaltung des Ringes, und in der zweiten Phase findet Abspaltung von zwei Molekülen H Br statt. Die Reaktionsgleichung ist folgende:



**Darstellung von Cumarilsäurechlorid.**



Hier kommt es vor allem darauf an, vollkommen trockene Produkte und Apparate zu verwenden. Das Cumarilsäurechlorid stellte ich mir nach der von v. Kostanecki und Tambor [1]) bei der Darstellung des Veratroylchlorides angegebenen Vorschrift dar.

6 g. trockene Cumarilsäure werden fein pulverisiert, in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst und unter Kühlung schnell mit 8 g. fein gepulvertem Phosporpentachlorid versetzt. Unter starker Salzsäureentwicklung vollzieht sich die Substitution der Hydroxylgruppe durch Chlor. Man erwärmt nun auf dem Wasserbade bis die Salzsäureentwicklung aufgehört hat und destilliert dann den Schwefelkohlenstoff und das Phosphoroxychlorid ab. Alsdann unterwirft man den Rest der fraktionierten Destillation. Bis 130 g. geht noch etwas Schwefelkohlenstoff und Phosphoroxychlorid über, dann steigt das Thermometer rasch. Von 130° an fängt man die Fraktion

[1]) Ber. 39, 4023.

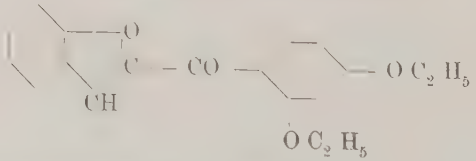
auf; man erhält das Cumarilsäurechlorid als gelbes Oel, das in der Vorlage alsbald zu einer weissen Masse erstarrt. Das auf diese Weise dargestellte Säurechlorid kann direkt zur Kondensation mit Resorcindiäthyläther verwendet werden.

### Darstellung von Resorcindiäthyläther.

Käufliches Resorcin (ein Molekül) wurde in möglichst wenig Alkohol in der Siedehitze gelöst. Dann wurden abwechselnd Portionen von Diäthylsulfat ($2^1/_2$ Moleküle) und heisser Natronlauge (3 Moleküle) zugegeben. Bei jeder Portion wurde kräftig durchgeschüttelt und dafür gesorgt, dass die Flüssigkeiten immer nahe der Siedetemperatur erhalten blieben. Nach Beendigung der Aethylierung wurde Alkali zugesetzt bis die Lösung stark alkalisch war, alsdann der Aether mit Wasser gefällt. Der Resorcindiäthyläther scheidet sich als braunes Oel aus, das mit Aether extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet wird. Durch fraktionierte Destillation erhält man ihn als ein gelbes Oel rein.

### Kondensation von Cumarilsäurechlorid mit Resorcindiäthyläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

**(2′, 4′-Diäthoxy-1-Benzoylcumaron.)**



Es war vorauszusehen, nachdem v. Kostanecki und Zwayer [1]) bei der Einwirkung von Cumarilsäurechlorid auf Phenol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid das 4′-Oxy-1-Benzoylcumaron erhalten hatten, dass auch die Kondensation von Cumarilsäure mit Resorcindiäthyläther unter den nämlichen Bedingungen zu einem Cumaron-

[1]) Ber. 41, 1338.

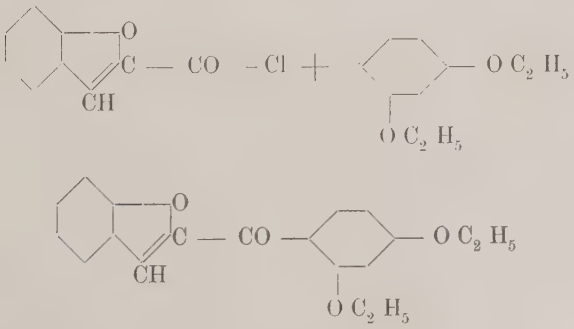
derivate führen würde. Nach der von v. Kostanecki und Tambor [1]) ausgearbeiteten Methode überschichtete ich ein inniges Gemisch von 6,5 g. Resorcindiäthyläther und 7 g. Cumarilsäurechlorid mit etwas Schwefelkohlenstoff und versetzte dieses allmählich unter Kühlung mit 7 g. Aluminiumchlorid. Bei heftigem Schütteln entweicht Salzsäure, und das Reaktionsgemisch färbt sich dunkel. Man lässt das wohlverschlossene Kölbchen zwei Tage stehen und trägt alsdann die Reaktionsmasse in angesäuertes Eiswasser ein. Durch Einleiten von Wasserdampf wird nun der unangegriffene Resorcindiäthyläther beseitigt. Das ölige, mit Wasserdampf nicht flüchtige Kondensationsprodukt wird mit Aether aufgenommen, und um dieses von Cumarilsäure zu trennen, wird die ätherische Lösung mit Sodalösung behandelt und über Natriumsulfat getrocknet. Aus dieser Lösung setzen sich schöne Krystalle ab, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schöne, farblose Prismen vom Schmelzpunkte 87° liefern.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1600 g. Substanz gaben 0,4311 g. $CO_2$ und 0,0859 g. $H_2O$.

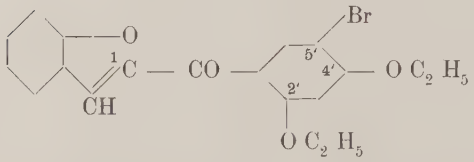
| Berechnet für $C_{19}H_{18}O_4$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 73,54 % | C = 73,48 % |
| H = 5,80 % | H = 5,96 % |

Die Reaktionsgleichung ist folgende:



[1]) Ber. 39, 4023.

**2', 4'-Diäthoxy-5-Brom-1-Benzoylcumaron.**




Das vorhin besprochene Keton wird in Schwefelkohlenstoff gelöst, ebenso die berechnete Menge (zwei Atome) Brom. Man versetzt alsdann unter starkem Umschütteln im Sonnenlichte die Ketonlösung portionenweise mit der Bromlösung. Hierbei entsteht ein Monobromsubstitutionsprodukt, das, wenn der Schwefelkohlenstoff verdunstet ist, als rotbraune Krystallkruste in der Schale sich abscheidet. Auf Ton abgepresst und einige Tage stehen gelassen, entfärbt sich das Produkt. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man farblose Prismen vom Schmelzpunkte 143 °. Der Mischschmelzpunkt mit dem nach der 1. Synthese erhaltenen Cumaronderivate war ebenfalls bei 143 °. Diese beiden Körper waren also identisch.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

0,1657 g. Substanz lieferten 0,0806 g. AgBr.

0,1692 g. Substanz lieferten 0,3625 g. $CO_2$ und 0,0699 g. $H_2O$.

| Berechnet für $C_{19}H_{17}O_4Br$: | Gefunden: |
|---|---|
| Br = 20,56 % | Br = 20,69 % |
| C = 58,61 % | C = 58,42 % |
| H = 4,37 % | H = 4,59 % |

# Dimethylsulfat als Methylierungsmittel.

Gelegentlich der Untersuchungen, die Ullmann und Wenner [1]) über Amidoacridiniumverbindungen anstellten, wurde ihre Aufmerksamkeit auf das von Dumas und Peligot [2]) dargestellte Dimethylsulfat gelenkt. Sie zeigten, dass diese als Alkylierungsmittel bisher nur wenig benützte Verbindung, ein ausgezeichnetes und bequemes Mittel ist, um Phenole in die entsprechenden Methyläther überzuführen. Schon Dumas und Peligot hatten 1835 mitgeteilt, dass Dimethylsulfat beim Erhitzen mit Kochsalz Methylchlorid liefert. Sie hatten ferner die Bildung von Cyanmethyl, ameisensaurem und benzoesaurem Methyl aus den entsprechenden Kalium- und Natriumsalzen beobachtet. Ebenso ist dessen Einwirkung auf Amine von diesen Autoren und dann von Balo [3]) untersucht worden, welcher Forscher durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf Anilin bereits zum Methylanilin gelangte. Clæssen und Lundwall [4]) studierten die Methylierung von Anilin und seinen Homologen und konstatierten die glatte Bildung der quaternären Salze aus Dimethylanilin.

Trotzdem nun in oben zitierter Arbeit Dumas und Peligot die grosse Reaktionsfähigkeit des Dimethylsulfats betonten, so gewann doch das von den beiden Forschern gleichzeitig mit dem Dimethylsulfat entdeckte Methyljodid, wohl wegen der leichteren Darstellungsweise, als Methylierungsmittel die Oberhand. Später kamen, wenn auch bei wissenschaftlichen Arbeiten nur selten, Methylchlorid und Methylbromid zur Verwendung. Dieses Verfahren blieb in der Folge die klassische Methode, aromatische

[1]) Berl. Ber. 33, 2476 (1900); Lieb. Ann. 327, 104 (1903).
[2]) Dumas und Peligot. Ann. chim. phys. 58, 32 (1835).
[3]) Journ. f. prakt. Chem. 1857 (1) 72, 84.
[4]) Berl. Ber. 13, 1699 (1880).

Methoxyverbindungen darzustellen. Erst Gorup-Besanez [1]) ersetzte das Methyljodid durch ein methylschwefelsaures Salz bei der Ueberführung von Brenzcatechin in Guajacol.

Hlasiwetz und Habermann verwendeten Kaliummethylsulfat zum Methylieren von Hydrochinon, und von Kolbe wurde es zur Gewinnung von Anisol benützt. Erst in neuester Zeit ist der grosse Wert des Dimethylsulfats als Methylierungsmittel erkannt worden. Man suchte nach einer Verwertung des bei der Antipyrinfabrikation aus den Methylierungsapparaten entweichenden Methyläthers. Balthasard, Chemiker der Société chimique des Usines du Rhône in St-Fons benützte diesen Methyläther zur Darstellung des Dimethylsulfats, indem er ihn über Schwefelsäureanhydrid auffing. Seit 1895 wird Dimethylsulfat in der genannten Fabrik gewonnen und findet in der Technik als Methylierungsmittel Verwendung. Das erste Patent, das Dimethylsulfat benützt, betrifft die Bildung von Vanillin aus Protocatechualdehydkohlensäureester, also die Methylierung eines Phenolhydroxyls und wurde ebenfalls von der genannten Fabrik eingereicht.

Ullmann und Wenner [2]) unternahmen dann die Alkylierung der verschiedensten Körperklassen mit Dimethylsulfat und zeigten, dass in den meisten Fällen diese reaktionsfähige Substanz das Methyljodid ersetzen kann, aber meistens rascher und besser als dieses reagiert. Es genügt gewöhnlich kurzes Schütteln der heissen alkalischen Lösung, der Säure oder des Ketons mit ungefähr der berechneten Menge heissen Dimethylsulfats, um eine fast quantitative Methylierung zu erreichen.

Ferner können nach dieser Methode auch Ester dargestellt werden, die sich infolge sterischer Hinderungen nach den gewöhnlichen Veresterungsmethoden mit Alkoholen nicht bilden.

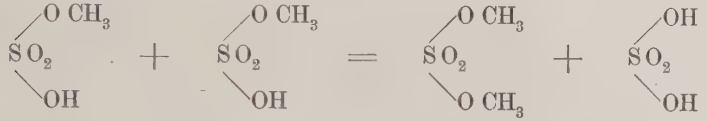
Es gestattet das Dimethylsulfat zufolge seines hohen Siedepunktes (188 °) die Ausführung der Methylierung immer in offenen Gefässen. Die Alkylierung verläuft infolge der grossen Reaktionsfähigkeit der einen Methylgruppe des Dimethylsulfates äusserst rasch und meist quantitativ. Immerhin ist beim Arbeiten mit Dimethylsulfat eine gewisse Vorsicht nicht ausser Acht zu lassen,

---

[1]) Lieb. Ann. 147, 248 (1868).
[2]) Berl. Ber. 33, 2476 (1900).

da es sehr giftig ist, und die Dämpfe stark ätzende Eigenschaften besitzen. Auch der Ester wird von der Haut resorbiert.

Für die Darstellung des Dimethylsulfats im Laboratorium kommt nur die Zersetzung der Methylschwefelsäure bei höherer Temperatur in Betracht [1]),



welch letztere man sowohl aus Chlorsulfonsäure und Methylalkohol, auch aus Schwefelsäure und Alkohol erhält.

Es ist nun nicht überraschend, dass das Dimethylsulfat zufolge der verschiedenen Vorzüge, die es vor dem Methyljodid besitzt, sich in neuerer Zeit für Methylierungszwecke immer mehr einbürgert.

Eine Reihe von Chemikern benützten es zur Darstellung der Methylester von Carbonsäuren, so: Wegscheider [2]), Gräbe und Martz, Hans Meyer [3]), Haller und Guyot, Werner und Seybold [4]), sowie Hans von Liebig. Zu demselben Resultate wie Ullmann und Werner, dass es bei stark sauren Phenolen, wie bei den Nitrophenolen und bei den Sulfosäuren vorteilhaft ist, das Dimethylsulfat auf die festen Salze einwirken zu lassen, sind auch Gräbe und Aders gelegentlich der Methylierung des Alizarins gelangt. Dabei hat es sich auch gezeigt, dass das Kaliumsalz dem Natriumsalze vorzuziehen ist. Bei der Darstellung der Methylsalizylsäure hat Gräbe [5]) festgestellt, dass sich die Ausbeuten weit besser stellen, wenn man den Versuch so einrichtet, dass ausser der Einwirkung des Dimethylsulfats auch noch diejenige des gebildeten methylschwefelsauren Natriums ergänzend hinzutritt. Das Methylieren erfolgt dann in zwei aufeinander folgenden Reaktionen, von

---

[1]) Berl. Ber. 13. 1699 (1880): Journ. f. prakt. Chemie (2) 19, 244; Ullmann, Lieb. Ann. 327, 104 (1904).

[2]) Monatsh. f. Chemie 23, 383 (1902).

[3]) Hans Meyer: Anleitung zur quantit. Best. der organ. Atomgruppen, pag. 62 (1904); Ber. 37, 4144 (1904); Ber. 36. 215 (1903).

[4]) Ber. 37, 3658 (1904).

[5]) Lieb. Ann. 340, 204 (1905).

denen die erstere rasch und bei niederer Temperatur vor sich geht, während die zweite eine höhere Temperatur erfordert und längere Zeit in Anspruch nimmt.

$$C_6H_5ONa + SO_4(CH_3)_2 = C_6H_5OCH_3 + SO_4\begin{matrix}CH_3\\Na\end{matrix}$$

$$C_6H_5ONa + SO_4\begin{matrix}CH_3\\Na\end{matrix} = C_6H_5OCH_3 + SO_4\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}$$

Ebenso können, wie Gräbe [1]) gezeigt hat, bei der Bildung der Ester mit Hülfe von Dimethylsulfat beide Methylgruppen in Reaktion treten.

Bei der Ueberführung aromatischer Oxysäuren in Methoxysäuren hat es sich gezeigt, dass das Dimethylsulfat gleich dem Methyljodid einwirkt, dass also auch Dimethylsulfat in dem Sinne reagiert, dass die Methylgruppen in o-Stellung zu einer Carbonylgruppe nur schwer einzuführen sind, dagegen die m- und p-Stellung leichter methyliert werden.

Auch erfolgt die Bildung der O-Methyläther der Oximinoverbindungen in der aromatischen Reihe leicht und einfach, wenn man auf die Lösung des betreffenden Oximinoderivates (1Molekül) in einem Ueberschuss 30 prozentiger Natronlauge (4 Moleküle) Methylsulfat ($1^1/_2$ Moleküle) einwirken lässt. Sehr leicht erfolgt nach Weinland [2]) die Bildung der Halogenalkyle bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf Metallhalogenide. Dagegen reagiert das Alkyl der alkylschwefelsauren Salze in wässeriger Lösung nicht mit Metallhalogeniden.

Gelegentlich der Darstellung aliphatischer Sulfocyanide, Cyanide und Nitrokörper erhielt P. Walden [3]) bei der Verwendung von Dimethylsulfat mit Leichtigkeit und in guter Ausbeute die entsprechenden alkylierten Cyanide, Rhodanide und Nitrokörper.

Mit welchem Vorteil sich das Dimethylsulfat in der Chemie der natürlichen Pflanzenfarbstoffe verwenden lässt, das haben v. Kostanecki und Lampe [4]) gezeigt, denn es ist ihnen gelungen

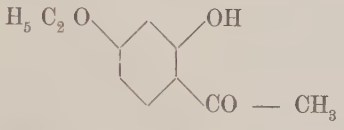
[1]) Lieb. Ann. 340, 204 (1905).
[2]) Ber. 38, 2327 (1905).
[3]) Ber. 40, 3214, 4301 (1907).
[4]) Ber. 35, 1669 (1902).

beliebige Mengen Brasilin in 2 3 Minuten in den schön krystallisierenden Brasilintrimethyläther überzuführen.

Auch das Catechin konnten v. Kostanecki und Tambor [1]) mit Dimethylsulfat und Alkali mit Leichtigkeit alkylieren. Sie erhielten einen prachtvoll krystallisierenden Catechintetramethyläther, der für die Aufklärung der Struktur des Catechins die wertvollsten Dienste leistete.

Die günstigen Resultate, die allseitig bei der Methylierung mit Dimethylsulfat erhalten wurden, haben sich auch in den folgenden Versuchen erzielen lassen. Es gelang die Methylierung durchwegs rasch und mit guter Ausbeute.

### Darstellung des Resacetophenonmonoäthyläthers.




Wie schon erwähnt, entsteht der Resacetophenonmonoäthyläther in geringer Menge als Nebenprodukt bei der Darstellung des Resacetophenondiäthyläthers. Um aber als Hauptprodukt den Resacetophenonmonoäthyläther zu erhalten, verfährt man auf folgende Weise:

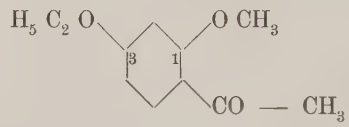
100 g. Resacetophenon werden in ca. 500 g. Alkohol aufgelöst, zu der Lösung 38 g. Aetzkali hinzugefügt und auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Zu der siedenden Lösung fügt man vorsichtig in kleinen Portionen 100 g. Aethylbromid hinzu und erhitzt das Gemenge ca. 24 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden. Dass die Reaktion beendigt ist, kann man daran ersehen, dass die Lösung nicht mehr, oder nur noch ganz schwach, alkalisch reagiert. Man filtriert nun von dem ausgeschiedenen Bromkali ab, verdampft den Alkohol bis auf ein Drittel seines ursprünglichen Volumens, versetzt die konzentrierte, alkoholische Lösung mit sehr verdünnter Natronlauge und digeriert die Flüssigkeit eine Zeit lang auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten scheidet sich der Resacetophenondiäthyläther ab, der Resacetophenonmonoäthyläther bleibt aber in Lösung. Man filtriert nun ab, macht das Filtrat mit

[1]) Ber. 35, 1868 (1902).

Schwefelsäure sauer und destilliert den Resacetophenonmonoäthyläther mit Wasserdampf über. Das übergehende Oel erstarrt zu weissen Nadeln, die behufs Reinigung noch aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Der so erhaltene Resacetophenonmonoäthyläther zeigte den Schmelzpunkt 48 °. Man erhält sehr gut ausgebildete, weisse Prismen.

### Methylierung des Resacetophenonmonoäthyläthers.

**(1-Methoxy-3-Aethoxyacetophenon.)**




Zu einer siedend heissen Lösung von 5 g. des Resacetophenonmonoäthyläthers in wenig Alkohol, setzt man abwechselnd in kleinen Portionen unter heftigem Umschütteln 2 1/2 Moleküle Dimethylsulfat (8,75 g.) und 2 1/2 Moleküle in Wasser gelöstes Aetznatron (2,78 g.) hinzu. Alle Lösungen müssen nahe der Siedetemperatur erhalten werden. Am Schluss muss das Reaktionsgemisch alkalisch reagieren. Man versetzt nun mit Wasser, wodurch der Aether ausgefällt wird. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man schneeweisse 1 cm. lange Nädelchen vom Schmelzpunkte 49 °. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ gelb gefärbt.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0,1365 g. Substanz lieferten 0,3408 g. $CO_2$ und 0,0890 g. $H_2O$.

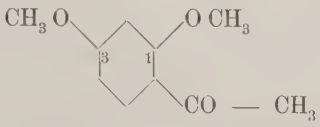
II. 0,1720 g. Substanz lieferten 0,4297 g. $CO_2$ und 0,1112 g. $H_2O$.

III. 0,1950 g. Substanz lieferten 0,4860 g. $CO_2$ und 0,1280 g. $H_2O$.

| Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3$: | Gefunden: | | |
|---|---|---|---|
| C = 68,04 % | I. C = 68,09 % | II. C = 68,13 % | III. C = 67,97 % |
| H = 7,21 % | H = 7,24 % | H = 7,18 % | H = 7,29 % |

## Darstellung des Resacetophenondimethyläthers.

### (1, 3-Dimethoxyacetophenon.)



1 Molekül Resacetophenonmonomethyläther (5 g.) werden in einem Kolben in wenig Alkohol unter Erwärmen gelöst. Zu der heissen Lösung werden nach und nach $2^1/_2$ Moleküle Dimethylsulfat (10 g.) und $2^1/_2$ Moleküle in heissem Wasser gelöstes Aetznatron (5 g.) abwechselnd zugegeben, und zwar so, dass immer Dimethylsulfat im Ueberschuss bleibt. Die Reaktion ist ausserordentlich heftig und wird durch kräftiges Schütteln vervollständigt. Die erkaltete Lösung, die alkalisch reagieren muss, wird zum Schluss mit viel Wasser gefällt. Das Reaktionsprodukt aus Alkohol umkrystallisiert, bildet weisse Nädelchen, die den Schmelzpunkt 44° zeigen. Die alkoholische Lösung des methylierten Päonols färbt sich mit $FeCl_3$ grün; Päonol selbst färbt sich in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ blutrot.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

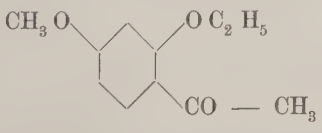
I. 0,1900 g. Substanz lieferten 0,4654 g. $CO_2$ und 0,1141 g. $H_2O$.

II. 0,236 g. Substanz lieferten 0,577 g. $CO_2$ und 0,1440 g. $H_2O$.

| Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3$: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| C = 66,66 % | I. C = 66,80 % | II. C = 66,67 % |
| H = 6,66 % | H = 6,67 % | H = 6,78 % |

## Darstellung des Resacetophenonmonomethylmonoäthyläthers.

### (1-Aethoxy-3-Methoxyacetophenon.)



In ganz analoger Weise wie die Methylierung des Päonols, wurde auch die Aethylierung vorgenommen. Ich gelangte so zu einem Resacetophenonmonomethylmonoäthyläther. Dieser Körper wurde erhalten bei der Einwirkung von 2 Molekülen Diäthyl-

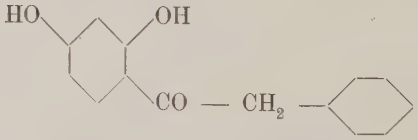
sulfat (19 g.) und 2 Molekülen (5 g.) in wenig heissem Wasser gelöstem Aetznatron, auf 1 Molekül Päonol (10 g.). Das Rohprodukt wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Ich erhielt aus sehr verdünnter alkoholischer Lösung kleine, weisse Nädelchen, welche durch $FeCl_3$ nicht gefärbt werden. Der Schmelzpunkt des reinen Produktes liegt bei 70 °.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0,1613 g. Substanz lieferten 0,4025 g. $CO_2$ und 0,1055 g. $H_2O$.
II. 0,1836 g. Substanz lieferten 0,458 g. $CO_2$ und 0,1198 g. $H_2O$.

| Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3$: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| C = 68,04 % | I. C = 68,05 % | II. C = 68,03 % |
| H = 7,21 % | H = 7,26 % | H = 7,25 % |

## Darstellung des m-Dioxydesoxybenzoins aus Phenylessigsäurechlorid und Resorcin.



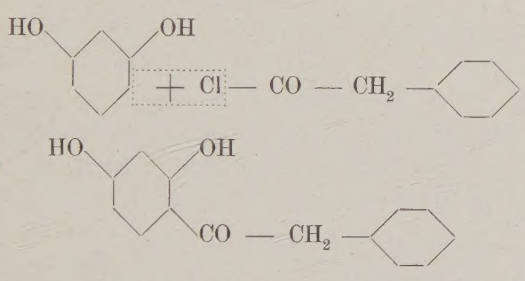

Ich arbeitete zunächst nach der Vorschrift von F. Finzi [1]). 20 g. Phenylessigsäurechlorid und 15 g. Resorcin werden in 75 g. Nitrobenzol in einem Kolben in der Wärme gelöst. In die noch warme Flüssigkeit trägt man sodann 40 g. feingepulvertes Aluminiumchlorid in Portionen ein. Die Temperatur erhält sich durch die Reaktionswärme konstant zwischen 70 ° und 80 °. Unter lebhaftem Schäumen der Flüssigkeit entweichen Ströme von Salzsäuregas, und die Flüssigkeit wird dabei tief rotgefärbt. Wenn ungefähr die Hälfte vom Aluminiumchlorid eingetragen ist, so setzt man den Kolben auf ein Wasserbad, trägt den noch restlichen Teil portionenweise ein und erwärmt dann noch eine Viertelstunde. Längeres Erwärmen ist schädlich, da Verharzung eintreten würde. Wenn die Temperatur des Reaktionsgemisches auf ungefähr 25—30 ° gesunken ist, giesst man die Reaktionsmasse in 500 $cm^3$ kaltes Wasser, das mit Salzsäure angesäuert ist. Man kocht nun unter Umrühren auf, das Aluminiumchlorid geht in Lösung. Nach

[1]) Monatshefte für Chemie 1905, 1123.

dem Erkalten wird nun das Wasser im Scheidetrichter von der Nitrobenzolschicht getrennt, und letztere sodann mit Benzol verdünnt. Es gelang mir nun nicht, wie F. Finzi angibt, der gewaschenen Benzollösung das Reaktionsprodukt zu entziehen, indem ich beim Durchschütteln der Benzollösung mit kaltgesättigter Sodalösung eine untrennbare Emulsion erhielt.

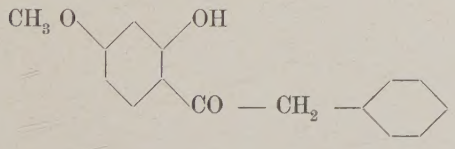
Ich arbeitete nun so, dass ich die Benzollösung mit Sodalösung verdünnte und durch die Lösung Wasserdampf durchleitete. Dadurch konnte ich die Sodalösung mit dem Reaktionsprodukte von Benzol und Nitrobenzol trennen, indem letztere Substanzen mit Wasserdämpfen übergingen.

Das Reaktionsprodukt fällte ich durch Ansäuern der Sodalösung aus, filtrierte es ab und krystallisierte aus Wasser um. Ich erhielt kleine, farblose Prismen, die den Schmelzpunkt 114° zeigten. Die Ausbeute schwankt nach der Beschaffenheit des Aluminiumchlorides; sie beträgt bis 80% der Theorie. Die Gleichung für die Reaktion ist folgende:




**Methylierung des 1, 3-Dioxydesoxybenzoins.**

**(1-Oxy-3-Methoxydesoxybenzoin.)**




Das eben besprochene 1, 3-Dioxydesoxybenzoin unterwarf ich nun der Methylierung, wie sie Rozycki [1]) angibt. Nach der Methylierung kochte ich das Reaktionsprodukt noch einige Minuten.

[1]) A. Rozycki. Dissert. Bern 1900.

Hierbei entstand nur der Monomethyläther, der aus Alkohol umkrystallisiert feine, weisse Nädelchen bildete, die den Schmelzpunkt 90 ° zeigten.

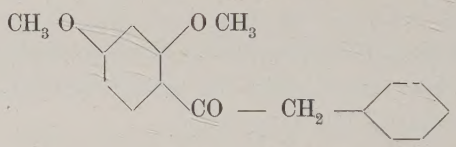
Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1840 g. Substanz lieferten 0,4997 g. $CO_2$ und 0,0978 g. $H_2O$.

| Berechnet für $C_{15}H_{14}O_3$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 74,38 % | C = 74,06 % |
| H = 5,78 % | H = 5,90 % |

## Methylierung des 1-Oxy-3-Methoxydesoxybenzoins.

### (1, 3-Dimethoxydesoxybenzoin.)



Der bei der Methylierung des 1, 3-Dioxydesoxybenzoins resultierende Monomethyläther (1 Molekül) wurde einer nochmaligen Methylierung mit Dimethylsulfat (2 Moleküle) und Aetznatron (2 Moleküle) unterworfen. Ich erhielt so den Dimethyläther, der aus Alkohol umkrystallisiert, zolllange, dicke, farblose Nadeln bildete, die den Schmelzpunkt 56 ° zeigten.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1902 g. Substanz lieferten 0,524 g. $CO_2$ und 0,1106 g. $H_2O$.

| Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 75 % | C = 75,13 % |
| H = 6,25 % | H = 6,46 % |